

THESE

présentée à l'Université de NANCY I
pour obtenir le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Abdel Hakim BOUANANE
Ingénieur E.N.S.I.C.

UNE NOUVELLE FAMILLE DE COMPOSES HETEROCYCLIQUES

LES DIBENZOTHIAZOLES

- MOLECULES MODELES POUR L'ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CONJUGAISON
- MONOMERES POUR LA PREPARATION DE POLYCYANINES LINEAIRES

SOUTENUE LE 9 JUILLET 1974, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

Président : M. J. NEEL
Examineurs : MM. R. GUGLIELMETTI
P. LOCHON
J. METZGER

THESE

présentée à l'Université de NANCY I
pour obtenir le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Abdel Hakim BOUANANE
Ingénieur E.N.S.I.C.

UNE NOUVELLE FAMILLE DE COMPOSES HETEROCYCLIQUES

LES DIBENZOTHIAZOLES

- MOLECULES MODELES POUR L'ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CONJUGAISON
- MONOMERES POUR LA PREPARATION DE POLYCYANINES LINEAIRES



SOUTENUE LE 9 JUILLET 1974, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

Président : M. J. NEEL
Examineurs : MM. R. GUGLIELMETTI
P. LOCHON
J. METZGER

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique
Macromoléculaire de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques
de SASUT, Équipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n°23.

Que Monsieur le Professeur J. SIBEL, Directeur de Service,
vaille bien trouver ici l'expression de sa profonde gratitude pour
les facilités et l'attention qu'il a bien voulu lui apporter au cours de son séjour
à SASUT.

Je remercie Monsieur le Directeur Général du C.N.R.S. pour l'aide
matérielle qu'il m'a apportée par l'attribution d'un poste de chercheur
associé à Monsieur Ph. TRILLARD, Professeur à l'Université de Grenoble,
Directeur de l'École Française de Papeterie d'avoir accepté de
poursuivre ce travail.

Je remercie tout particulièrement Monsieur P. LUCKON, Maître de
Conférences à l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques
pour l'intérêt avec lequel il a suivi la progression de mes
travaux.

Je prie Monsieur J. PERRON, Professeur à l'Université de Marseille,
Directeur de l'Institut de Chimie des Substances Synthétiques
Industrielles, qui m'a fait le grand honneur de m'attribuer ce travail, de
croire à l'assurance de ma respectueuse gratitude.

Je suis également très reconnaissant à Monsieur le Professeur
A. GUILLIEMET, de l'Université de Bretagne Occidentale d'avoir bien
voulu accepter de faire partie de mon Jury.

A MA FEMME,

A MES ENFANTS,

A MES PARENTS.

J'associe à ces remerciements l'assurance de ma reconnaissance pour
l'ambiance très cordiale qui a toujours régné au Laboratoire.
Je ne saurais oublier le personnel technique du Laboratoire et tout
particulièrement Madame GOSSET qui a effectué l'ensemble des analyses
élémentaires et Madame HOFFMANN pour le soin et la diligence qu'elle a
apportés à la dactylographie de ce mémoire.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de NANCY, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n°23.

Que Monsieur le Professeur J.NEEL, directeur de ce Service, veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour sa bienveillante attention et pour les facilités de travail qu'il m'a prodiguées.

Je remercie Monsieur le Directeur Général du C.N.R.S. pour l'aide matérielle que m'a apportée cet Organisme et je suis très reconnaissant à Monsieur Ph. TRAYNARD, Professeur à l'Université de GRENOBLE, Directeur de l'Ecole Française de Papeterie d'avoir accepté de parrainer ce travail.

Je remercie tout particulièrement Monsieur P. LOCHON, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques pour l'intérêt avec lequel il a orienté et suivi la progression de mes travaux.

Je prie Monsieur J. METZGER, Professeur à l'Université de Marseille, Directeur de l'Institut de Pétroléochimie et de Synthèse Organique Industrielle, qui m'a fait le grand honneur d'examiner ce travail, de croire à l'assurance de ma respectueuse gratitude.

Je suis également très reconnaissant à Monsieur le Professeur R. GUGLIELMETTI, de l'Université de Bretagne Occidentale d'avoir bien voulu accepter de faire partie de mon Jury.

J'associe à ces remerciements l'ensemble de mes collègues pour l'ambiance très cordiale qui a toujours régné au Laboratoire. Je ne saurais oublier le personnel technique du Laboratoire et tout particulièrement Madame GEOFFROY qui a effectué l'ensemble des analyses élémentaires et Madame HOFFNUNG pour le soin et la diligence qu'elle a apportés à la dactylographie de ce mémoire.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1 à 6
<u>CHAPITRE I</u> : RAPPEL DES RESULTATS ANTERIEURS.....	7 à 11
<u>CHAPITRE II</u> : ALCOYLATION DES DIBENZOTHAZOLES....	11 à 22
I - Généralités.....	11
I-1 : Nature de la réaction-Influence du solvant.....	11
I-2 : Mise en oeuvre.....	12
I-3 : Solubilité et solvolysé des sels quaternaires.....	12-13
II - Alcoylation des dibenzothiazoles-6,6'.....	13-19
II-1: Alcoylation par le sulfate de méthyle	14
II-2: Alcoylation par les tosylates de méthyle et d'éthyle.....	16
II-3: Interprétation des résultats.....	17
III- Alcoylation des dibenzothiazoles-5,5'.....	19
Conclusion.....	20
<u>CHAPITRE III</u> : ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES DIBENZOTHAZOLES ET DES SELS QUATERNAIRES CORRESPONDANTS	23 à 44
I - Spectroscopie Infra-rouge.....	23
II- Spectroscopie électronique d'absorption.....	24
II-1: Etude des bases.....	24-28
II-2: Etude des sels quaternaires.....	28-37
III- Etude par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire.....	38-41
III-1: Etude des bases-6,6'.....	38
III-2: Etude des sels quaternaires-6,6'.....	41
Conclusion.....	44

.../...

<u>CHAPITRE IV: SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE COMPOSÉS POLYMETHINIQUES CATIONIQUES DÉRIVÉS DES DIBENZO-THIAZOLES.....</u>	45 à 62
I - Synthèse des composés C et S.....	47-49
I-1: Composés C.....	47
I-2: Synthèse des composés S.....	48
II - Propriétés optiques des Composés C et S	49-61
II-1: Généralités.....	49
II-2: Absorption dans le visible des composés C-6,6'	54
II-3: Absorption dans le visible des composés S-6,6'	57
II-4: Absorption dans le visible des composés S et C-5,5'.....	61
Conclusion.....	61-62
<u>CHAPITRE V : SYNTHÈSE D'ENCHAÎNEMENTS MACROMOLÉCULAIRES A SÉQUENCES POLYMETHINIQUES.....</u>	63-74
I - Préparation des monomères.....	64-65
I-1: Sels quaternaires.....	64
I-2: Dialdéhydes aromatiques.....	64
I-3: Dialdéhydes hétérocycliques.....	65
II - Polycondensation.....	69-72
II-1: Polycondensation $B_{2q}-A$	69
II-2: Polycondensation $B_{2q}-F_1$ et $B_{2q}-F_2$	71
III- Essais de caractérisation des polycondensats.....	72-73
III-1: Absorption dans le visible.....	72
III-2: Autres essais de caractérisation.....	73
Conclusion.....	74
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	75-79
Partie Expérimentale.....	80-88
BIBLIOGRAPHIE.....	89 à 93

INTRODUCTION

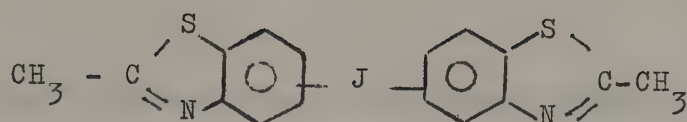
Ce travail fait partie des recherches qui sont entreprises au Laboratoire en vue de la synthèse de structures organiques moléculaires et surtout macromoléculaires dotées de propriétés particulières: stabilité thermique, conductivité électrique, photochromie, photosensibilisation.

Initialement, les composés benzodithiazoliques ont été envisagés comme porteurs potentiels de certaines des propriétés précédentes. Des travaux réalisés à peu près à la même époque par P.MEHEUX (¹⁻⁵) au Laboratoire et par A.I.KIPRIANOV (^{6,7}) ont permis d'effectuer l'alcoylation bilatérale des benzodithiazoles et d'obtenir, à partir des sels quaternaires ainsi formés des cyanines à double chromophore caractérisées par une délocalisation électronique importante. Cependant, l'insolubilité relative de ces dernières, qui provient en partie de la rigidité du support benzodithiazole n'a pas incité les chercheurs à entreprendre une quelconque tentative de polymérisation en vue de l'obtention de polycyanines.

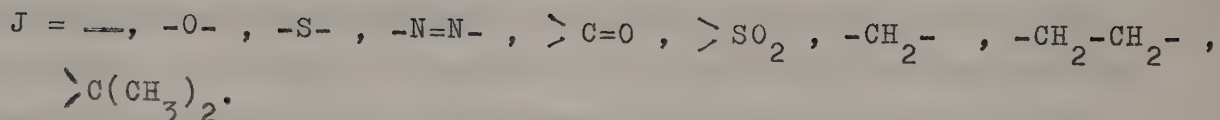
D'un point de vue fondamental, les bicyanines précédentes constituent des modèles bien adaptés à l'étude de la conjugaison de deux chromophores greffés sur un même noyau benzénique et peuvent aider à comprendre certaines propriétés optiques résultant de l'association des molécules de colorants sensibilisateurs.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressé aux structures dibenzothiazoliques nouvelles B, formées de deux cycles benzothiazoles reliés en position 5 ou 6 par une jonction J constituée d'une liaison directe, d'un atome ou d'un groupement atomique simple bivalent.

.../...



B



Un mémoire antérieur (⁸) décrit des méthodes générales permettant d'accéder à ces composés. Nous y avons montré en particulier que la synthèse des isomères pontés en para de l'azote cyclique (position -6,6') s'effectuait avantageusement à partir du produit de la thiocyanation en ortho des dianilines-4,4' (^{9, 10}). Parallèlement, ces résultats ont abouti à la mise au point d'un procédé original pour préparer une série de polybenzothiazoles thermostables et solubles (^{11,12}).

Après la synthèse et l'étude spectroscopique des bases B, nous nous sommes proposé d'examiner sur ces composés les réactions qui font la particularité du méthyl-2 benzothiazole et d'une manière générale, celle des bases hétérocycliques azotées, α -méthylées: l'alcoylation des atomes d'azote hétérocycliques augmente la réactivité des groupes méthyles exocycliques et permet d'effectuer sur ces sites des condensations avec des réactifs complémentaires tels que les aldéhydes aromatiques et hétérocycliques. Appliquées aux composés B, ces réactions permettent d'obtenir des colorants polyméthiniques salins à simple ou double chromophore, tels les thiacarboxyanines C et les dérivés aminostyrylbenzothiazolium S représentés sur le tableau Ii.

Ces synthèses posent immédiatement la question de la biréactivité dans les substrats difonctionnels, et certaines d'entre elles peuvent être mises à profit pour étudier l'aptitude relative des atomes et groupements atomiques J à permettre une interaction électronique entre les fragments qu'ils relient. Ainsi, la réaction de quaternisation des bases B par un agent alcoylant RX peut en principe

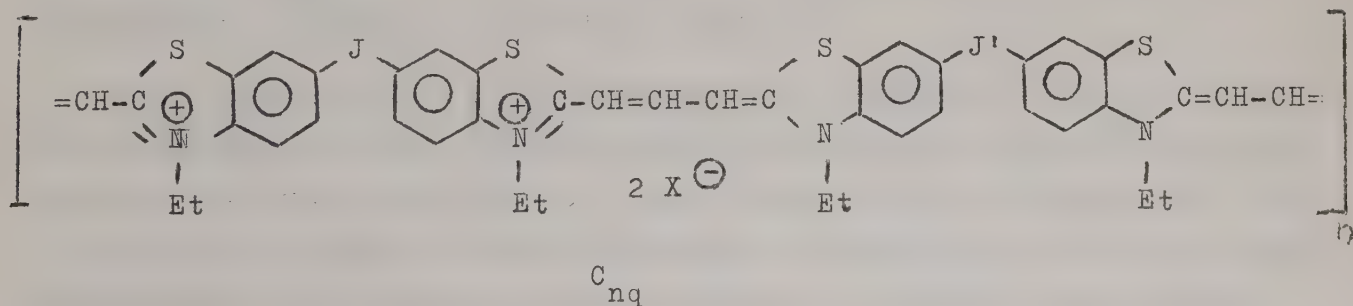
.../...

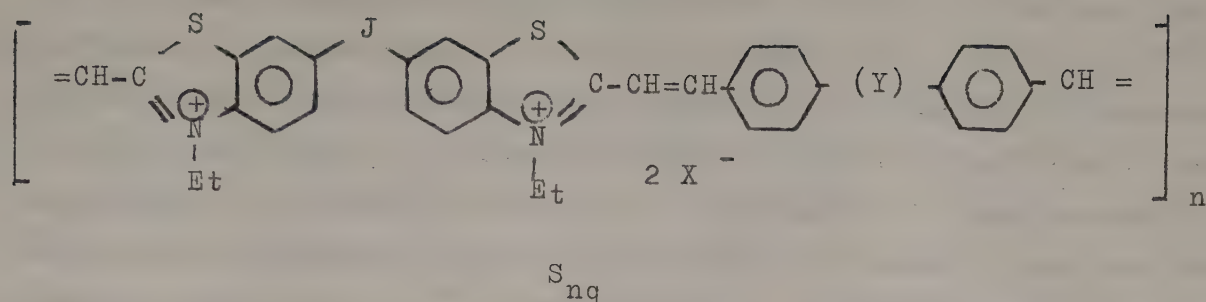
distinguer les composés B dans lesquels les deux azotes hétérocycliques réagissent dans des conditions équivalentes du point de vue cinétique de ceux pour lesquels la transformation préalable de l'un des sites modifie le comportement du second. A priori, si on peut raisonnablement envisager l'éventualité d'une telle influence dans les dibenzothiazoles pontés directement ($J = \text{---}$) ou par le lien azoïque ($J = \text{--N=N--}$), ou la négliger dans le cas de la barrière $J = \text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$, il paraît difficile de prévoir le comportement réactionnel dans le cas des liens $J = \text{>C=O}$, >SO_2 , --S-- dont l'aptitude conjuguant dans les systèmes Ar-J-Ar est moins bien connue ou controversée.

De même, la comparaison des caractéristiques spectroscopiques des espèces nouvelles préparées est susceptible d'apporter des indications sur la délocalisation électronique au sein de ces composés notamment en confrontant les dérivés symétriques B_{2q} , C_{2q} , S_{2q} (Tableau I₁) avec ceux B_{1q} , C_{1q} , S_{1q} résultant de la transformation d'une moitié seulement de la molécule.

Les colorants polyméthiniques C et S sont particulièrement bien adaptés à cette étude: leur absorption dans le visible consiste souvent en une bande unique et intense dont il sera aisé de suivre le déplacement lors du passage $C_{1q} \longrightarrow C_{2q}$ et $S_{1q} \longrightarrow S_{2q}$, ce déplacement étant significatif du couplage des chaînes polyméthiniques latérales à travers le système central Ph-J-Ph.

Parallèlement, il serait intéressant d'envisager la synthèse des polymères suivants dont l'enchaînement principal est constitué par la répétition d'un motif thiacarboxyanine (C_{nq}) et aminostyrylbenzothiazolium (S_{nq}).





La mise en oeuvre de ces polymérisations nécessite la préparation préalable de réactifs difonctionnels complémentaires des monomères B_{2q} tels que les dialdéhydes aromatiques et hétérocycliques.

L'étude préliminaire des modèles C_{2q} et S_{2q} orientera le choix du couple de monomères permettant de rencontrer les propriétés de solubilité et (ou) de polyconjugaison souhaitées pour le polycondensat.

Dans la mesure où il serait possible d'assembler comme ci-dessus plusieurs séquences polyméthiniques et d'assurer une conjugaison au moins partielle des segments adjacents, on pourrait attendre que les polymères ainsi formés présentent des caractéristiques électriques originales.

D'après la conception actuelle, la simple polyconjugaison dans un produit organique ne suffit pas en général à doter le matériau correspondant d'une conductivité élevée. Cependant, dans le cas particulier des cyanines, des résultats obtenus au Laboratoire (¹³) semblent indiquer que la conductivité de ces espèces est en relation directe avec la longueur de la séquence polyméthinique conjuguée.

Par ailleurs W.A.LITTLE (^{14,15}) a récemment émis l'hypothèse selon laquelle on pourrait observer une supraconductivité à température ambiante dans une structure organique constituée d'une longue chaîne conjuguée sur laquelle sont greffés latéralement et à intervalles réguliers des motifs cyanines.

Les polymères C_{nq} et S_{nq} ainsi que les modèles C et S à un ou deux chromophores sont susceptibles de présenter également des propriétés optiques spécifiques. Leur intérêt dans ce domaine est lié à celui des colorants polyméthiniques cationiques en tant que sensibilisateurs des émulsions photographiques. Certains des processus

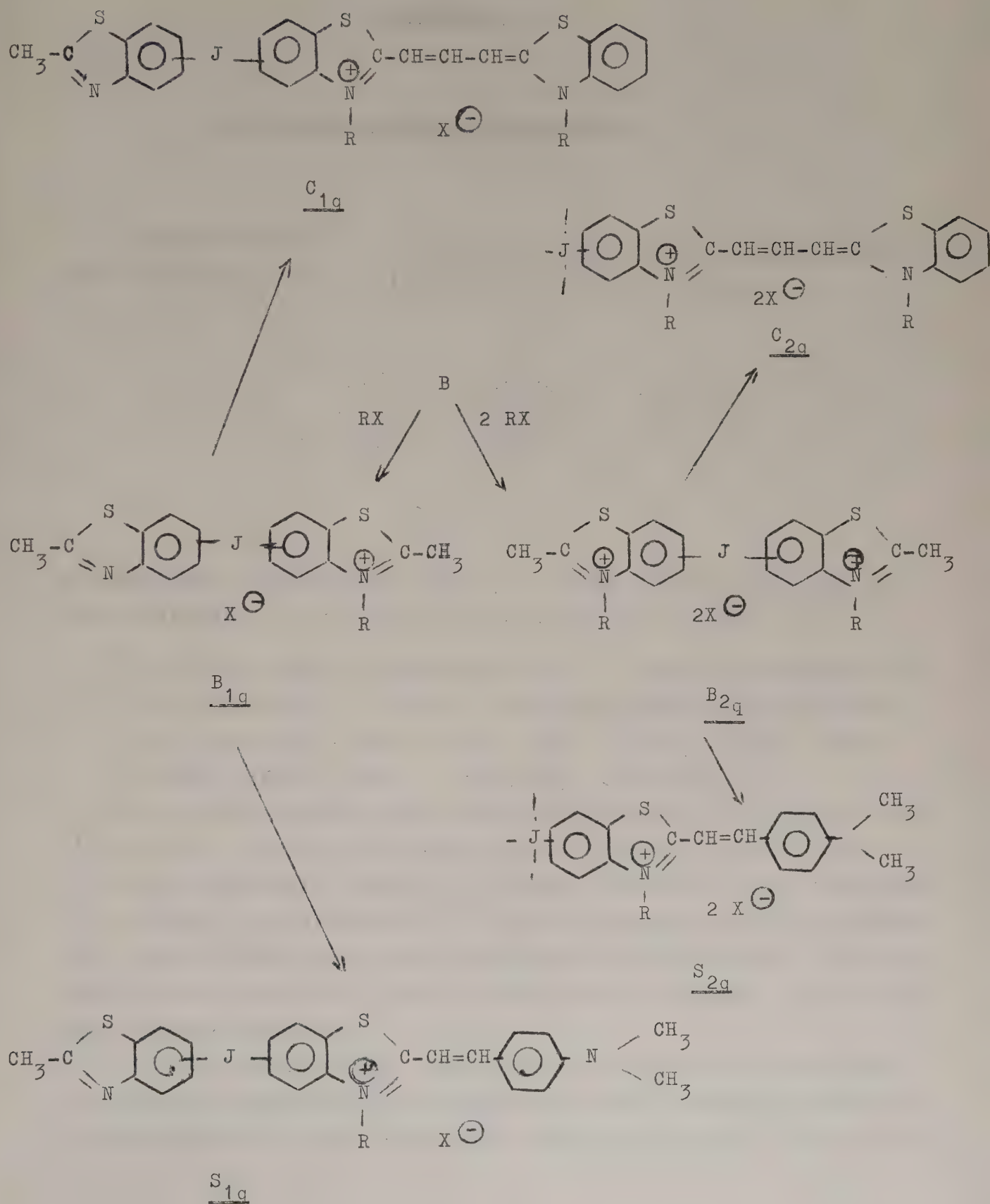
.../...

qui interviennent dans la sensibilisation chromatique ont trouvé ces dernières années une réponse satisfaisante, mais la question du transfert d'énergie des molécules de colorant excitées par l'absorption lumineuse vers l'halogénure d'argent ainsi que des phénomènes annexes comme l'hypersensibilisation, l'antisensibilisation et la désensibilisation, restent en discussion. L'association des molécules de colorant adsorbées sur l'halogénure d'argent en agrégats organisés, notamment en "agrégats J" (empilement d'enchaînements linéaires plans) semble être en rapport avec les phénomènes précédents (¹⁶). Ceci explique l'intérêt suscité par les agrégats, "dimères" et "polymères" de cyanines dont de nombreuses études expérimentales et théoriques se sont attachées à décrire ou à prévoir le comportement optique particulier (¹⁷⁻²⁰).

Les structures à deux ou plusieurs chromophores dont nous nous proposons la synthèse peuvent être exploitées dans ce sens parce qu'elles constituent des associations forcées dans lesquelles la disposition relative de motifs adjacents peut être prévue à partir de la conformation du support Ph-J-Ph.

D'un autre côté, ce travail ouvre aussi des perspectives dans le domaine des polymères photochromes; plus précisément, on peut envisager la synthèse de polyspiropyranes benzothiazoliques à partir de la polycondensation de dialdéhydes aromatiques orthohydroxylés avec les analogues 2-éthylés des sels quaternaires B_{2q}.

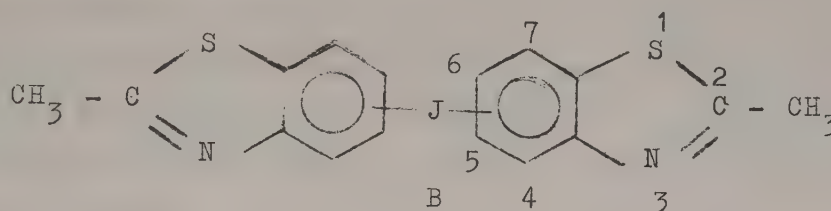
Nous venons de résumer l'objet de notre travail ainsi que les préoccupations pratiques qui nous ont incité à l'entreprendre. Le développement qui suit, après avoir rappelé succinctement la préparation des dibenzothiazoles, décrit les synthèses effectuées suivant la séquence indiquée dans le Tableau I_b, complétées par les tentatives de polycondensations Cnq et Snq. Conjointement, nous rapporterons nos observations sur l'aptitude conjuguante des atomes et groupements atomiques J, à partir des essais de mono- et di-alcoylation des dibenzothiazoles et de la caractérisation spectroscopique des composés nouveaux obtenus.

Tableau I_i

CHAPITRE I

RAPPEL DES RESULTATS ANTERIEURS

Précédemment (⁸), nous avons mis au point la préparation de bis-(méthyl-2 benzothiazoles) de formule générale B :



J représente une liaison directe, un atome ou un groupement atomique bivalent, la jonction s'effectuant en 6,6' ou en 5,5'.

- Le procédé général représenté fig. 1 permet l'obtention des dibenzothiazoles-6,6' et nous l'avons appliqué aux cas suivants:
 J = liaison directe (—), -O- , -S- , >C=O , >SO_2 , -N=N- (isomère trans), -CH₂- , -CH₂-CH₂- , $\text{>C(CH}_3)_2$.

Cette méthode reprend dans ses grandes lignes une démarche classique pour la synthèse du noyau benzothiazole et notre effort s'est principalement appliqué à l'étape préliminaire de thiocyanation. L'étude systématique(⁸⁻¹⁰) de la thiocyanation des diamines-4,4' nous a permis d'obtenir les dérivés dithiocyanatés correspondants, sous leur forme libre (o.amino-thiocyanates) ou cyclisée (amino-2 benzothiazoles).

Sur un plan général, nous avons défini les facteurs structuraux du substrat (nucléophilie des fonctions amines, pouvoir solubilisant du substituant J) et les conditions expérimentales qui influencent

.../...

la substitution électrophile ainsi que la cyclisation "in situ" des ortho-amino-thiocyanates ^{en} ~~ou~~ amino-2 benzothiazoles.

- La méthode précédente ne permet pas l'obtention des isomères-5,5' car ,en général, la thiocyanation des dianilines-3,3' s'opère préférentiellement en para des fonctions amines. Nous avons adopté (fig. 2) un autre procédé classique de synthèse, à partir de bis(o-nitrochlorobenzènes) et obtenu les bis-(méthyl-2 benzothiazoles)-5,5' suivants:

J = liaison directe, $\text{>C} = \text{O}$, >SO_2 , $-\text{CH}_2-$.

Dans l'une et l'autre méthodes, on prépare transitoirement les bis-(ortho-aminothiophénols) et ces intermédiaires réactionnels permettent de réaliser d'autres synthèses dans le domaine des dibenzothiazoles. En particulier, C.BLAISE (11) a préparé une famille de bis-(chloro-2 benzothiazoles) dont la polycondensation avec des diphénols conduit à des polymères thermostables.

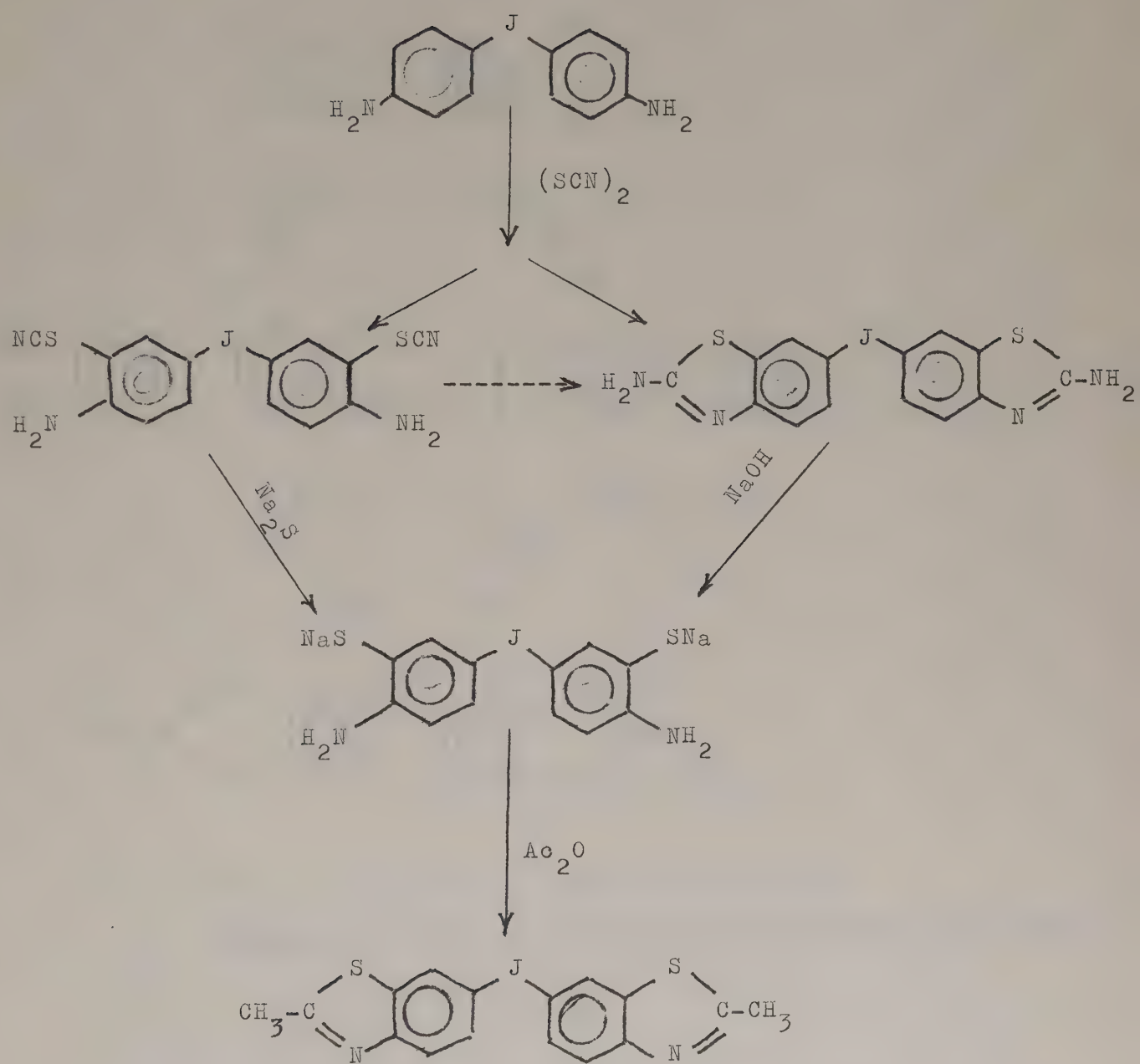


Fig.1 - Synthèse des bis-(méthyl-2 benzothiazoles)-6,6'

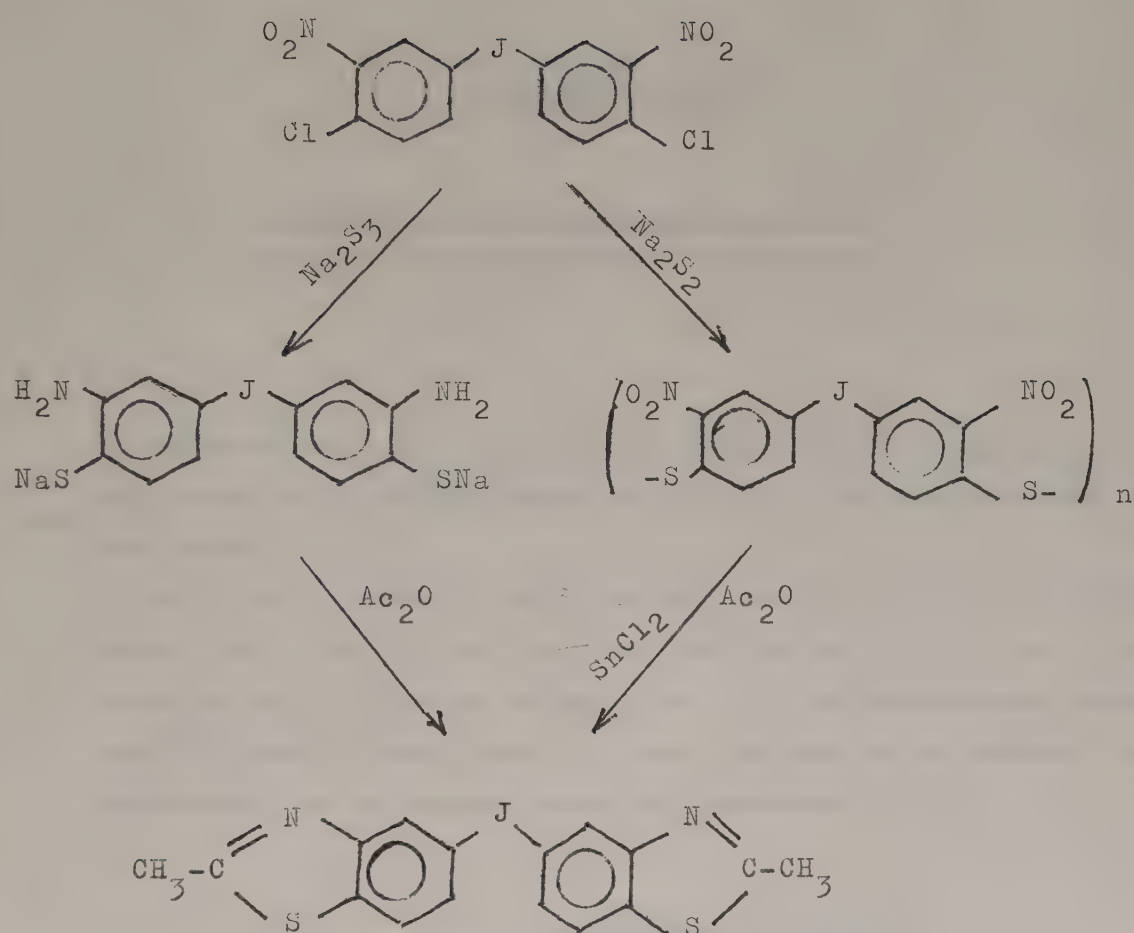


Fig. 2 - Synthèse des bis-(méthyl-2 benzothiazoles)-5,5'

CHAPITRE II

ALCOYLATION DES DIBENZOTHAZOLES.

La synthèse de composés polyméthiniques cationiques que nous envisageons ultérieurement requiert la quaternisation préalable des bases B.

La mise en oeuvre relativement facile de la réaction d'alcoylation dans le cas du méthyl-2 benzothiazole et la réactivité importante du groupe méthyle en 2 du cycloammonium ainsi obtenu ont largement contribué à l'utilisation de ce produit dans la synthèse des colorants sensibilisateurs (²¹).

I - G E N E R A L I T E S

I.1- NATURE DE LA REACTION - INFLUENCE DU SOLVANT

La quaternisation des bases azotées hétérocycliques par les halogénures, tosylates ou sulfates d'alcoyles entre dans la classe des réactions d'alcoylation des amines tertiaires ou réaction de MENSCHUTKIN (²²). Son mécanisme est habituellement celui d'une substitution nucléophile bimoléculaire SN_2 et consiste en l'attaque directe du nucléophile (atome d'azote hétérocyclique porteur d'un doublet libre) sur le centre électrophile du réactif (un des carbones du sulfate diméthylique par exemple). Des travaux récents ont étudié l'influence du solvant (²³) et des facteurs structuraux (²⁴) des amines et des agents électrophiles sur la cinétique de la réaction.

.../...

La réaction considérée est très sensible à la polarité du solvant car elle fournit un produit à caractère nettement salin à partir de molécules neutres, en passant par un état de transition comportant une séparation de charges. Plus exactement, C.LASSAU et J.C.JUNGERS (²³), étudiant la réaction entre l'iodure de méthyle et les amines tertiaires dans 78 solvants et de nombreux mélanges binaires ont montré que l'activité cinétique des solvants est déterminée principalement par leurs moments dipolaires partiels (intensité et nombre des dipôles des groupements fonctionnels) et leur polarisabilité moléculaire. C'est ainsi que le tétrachloro-1,1,2,2 éthane malgré un moment dipolaire global relativement modeste (8,50 D) est, dans la classification expérimentale donnée par les auteurs précités un des solvants (avec le nitrométhane et le cyanure de benzyle) qui présentent les meilleurs effets cinétiques favorables. Cela recoupe les résultats de P.MEHEUX (³) qui a trouvé dans le tétrachloro-1,1,2,2 éthane, un solvant de choix pour la bi-alcoylation des benzo-dithiazoles.

I.2 - MISE EN OEUVRE

L'alcoylation des bases hétérocycliques par les sulfates, iodures et tosylates d'alcoyles s'opère en général dans un solvant choisi pour son inertie vis-à-vis de l'hétérocycloammonium préparé, son activité cinétique favorable et dans lequel, si possible, le produit final se sépare par précipitation.

On peut aussi parfois effectuer la réaction sans solvant, par fusion des réactifs pour les tosylates d'alcoyles, ou dans un autoclave pour les halogénures d'alcoyles volatils.

I.3 - SOLUBILITE et SOLVOLYSE DES SELS QUATERNAIRES

Le choix de l'anion est généralement dicté par des considérations de solubilité du produit final. Pour les agents courants de méthylation, le pouvoir solubilisant décroît selon la séquence:



.../...

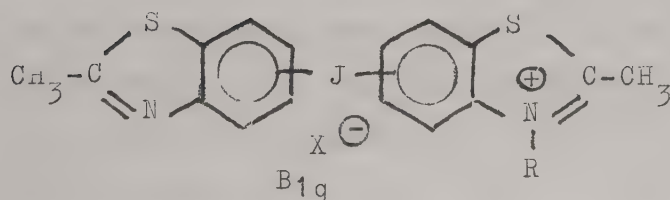
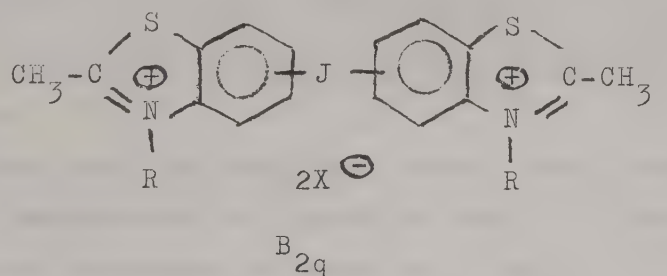
Les sels quaternaires du méthyl-2 benzothiazole sont en général très solubles dans les solvants polaires. L'eau et les alcools provoquent dans certaines conditions une attaque nucléophile du carbone-2 et cette réaction peut conduire à l'ouverture du cycle thiazolique (²⁵).

La dissolution dans des solvants basiques telles la pyridine ou la diméthylformamide s'accompagne de la formation importante de colorants de la classe des cyanines, par suite de la libération dans ces milieux de l'anhydrobase correspondante (²⁶).

II - ALCOYLATION DES DIBENZOTHAZOLES - 6,6'.

Il y a quelques années, l'opinion généralement répandue était que la dialcoylation de molécules bifonctionnelles conjuguées comme les benzodithiazoles était irréalisable. Le travail de P. MEHEUX (³) a montré que des conditions appropriées de solvant et de température permettaient d'orienter la réaction tantôt vers l'obtention du sel monoquaternaire, tantôt vers celle du sel bis.

Dans le cas des dibenzothiazoles B, l'interaction entre les deux sites réactionnels est certainement inférieure à celle opérant dans les benzodithiazoles (une relation empirique due à HAMMETT (²⁷) prévoit la décroissance des effets électroniques avec le carré de la distance séparant les sites). On peut donc s'attendre à obtenir les produits de bi-alcoylation B_{2q} sans recourir à des conditions énergiques.



.../...

Nous nous sommes proposé également de préparer les sels mon-quaternaires B_{1q} qui serviront, ainsi que les produits de condensation correspondants de modèles de comparaison pour la série B_{2q} et dérivés.

Dans le cas de jonctions ne permettant pas d'interaction sensible entre les deux sites réactionnels, les deux atomes d'azote dans B sont également nucléophiles et la synthèse de monosels B_{1q} purs peut alors présenter une certaine difficulté. En effet, avec un équivalent d'agent alcoylant pour une mole de B, un calcul de cinétique supposant des vitesses de second ordre égales conduit aux proportions molaires $\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$ en B, B_{1q} et B_{2q} dans le produit final.

Les premiers essais d'alcoylation ont été entrepris en utilisant le sulfate diméthylique SO₄(CH₃)₂. Cet agent très réactif permet des alcoylations à des températures relativement basses, limitant ainsi les décompositions et autres réactions parasites auxquelles donnent lieu les sels d'ammonium à haute température.

Par la suite, nous avons utilisé les réactifs tosylate de méthyle et tosylate d'éthyle car les sels quaternaires correspondants confèrent une meilleure solubilité aux synthèses ultérieures.

II.1 - ALCOYLATION PAR LE SULFATE DE METHYLE.

Nous avons cherché à obtenir pour chaque dibenzothiazole, sélectivement, les dérivés monométhylé B_{1q} (R = CH₃, X[⊖] = CH₃SO₄[⊖]) et diméthylé B_{2q} (R=CH₃, X[⊖] = CH₃SO₄[⊖]) en faisant varier la quantité de sulfate de méthyle, le solvant et la température de réaction.

D'une manière générale, nous avons constaté que les meilleurs rendements en produits purs s'obtenaient dans des milieux bons solvants du dibenzothiazole de départ, mais dans lesquels les sels quaternaires formés s'éliminent par précipitation. La gamme des solvants utilisables varie avec chaque jonction, mais seuls le chloroforme et, dans une moindre mesure, le nitrométhane conviennent à la série entière des dibenzothiazoles étudiés.

II.1.a - Essais de monoalcoylation (Tableau I)

La base est dissoute dans le minimum de chloroforme et on ajoute la quantité stoechiométrique de sulfate diméthylque fraîchement distillé. La solution est chauffée au reflux du chloroforme pendant une durée variant de deux heures ($J = -O-, -CH_2-, \text{ } \rangle C(CH_3)_2$), quatre heures: (liaison directe, $-N=N-$), à dix heures environ ($\rangle C=O, \rangle SO_2$). Le précipité formé à l'issue de la réaction est séparé par filtration. Le filtrat est évaporé à sec ou additionné d'éther de pétrole afin de récupérer les produits qui y sont dissous. La séparation des divers produits de réaction se fait en mettant à profit les observations générales suivantes:

- Le bis-sel B_{2q} précipite toujours dans le milieu réactionnel.
- Le mono-sel B_{1q} peut aussi précipiter dans le milieu réactionnel ($J = \rangle SO_2, \rangle C=O, —, -N=N-$) et dans ce cas, il est séparable du bis-sel par extraction au chloroforme additionné d'environ 10% d'alcool.
- Le filtrat contient en général du mono-sel ($-O-, \rangle CH_2, \rangle C(CH_3)_2$). Du mélange solide obtenu en évaporant le chloroforme, ou récupéré après dilution par l'éther de pétrole, la base de départ peut être extraite en utilisant un solvant spécifique de la base qui ne dissout pas le mono-sel, en général le benzène.

Le rendement global de quaternisation est pratiquement quantitatif. Utilisant les règles de séparation précédentes, nous avons pu déterminer les proportions en base B et sels B_{1q} et B_{2q} dans le produit réactionnel:

- Pour la jonction $-N=N-$, le rendement en sel B_{1q} est quantitatif. Il en est pratiquement de même pour le dibenzothiazole $J = \text{liaison directe}$, la proportion molaire de transformation en bis-sel étant de l'ordre de 10%.
- Pour les jonctions $\rangle C=O$ et $\rangle SO_2$, on retrouve la base de départ en proportion égale à environ $\frac{1}{3}$ de la quantité initiale, le reste se retrouvant pour $\frac{1}{3}$ sous forme de sel B_{1q} et pour $\frac{1}{3}$ sous forme de sel B_{2q} .

.../...

- Pour toutes les autres jonctions étudiées, il y a prépondérance de mono-sel et les résultats oscillent autour des proportions suivantes: $B = 25\%$; $B_{1q} = 50\%$; $B_{2q} = 25\%$.

II.1.b- Essais de dialcoylation (TABLEAU II)

On opère comme précédemment en utilisant 2,5 équivalents (excès) de sulfate diméthylque.

Dans le chloroforme, après une durée égale à environ la moitié de celle indiquée pour la monoalcoylation, on observe les résultats suivants:

- Pour les dibenzothiazoles $J = -N=N-$, liaison directe, la formation de monosel B_{1q} est prépondérante. La proportion molaire de bis-sel dans le mélange réactionnel final est inférieure à 10% dans le cas de $J = -N=N-$ et à environ 20% pour $J =$ liaison directe.
- Pour toutes les autres jonctions, le bis-sel se forme avec un rendement quantitatif.

Les sels B_{2q} correspondant aux cas $-N=N-$ et liaison directe s'obtiennent avec un rendement quantitatif dans le nitrométhane bouillant.

II.2 - ALCOYLATION PAR LES TOSYLATES DE METHYLE ET D'ETHYLE.

(TABLEAUX I et II)

La quaternisation par le tosylate de méthyle dans le chloroforme est sensiblement moins rapide qu'avec le sulfate de diméthyle et des temps de réaction environ dix fois plus longs sont nécessaires. Les différences de réactivité des dibenzothiazoles se trouvent alors particulièrement mises en évidence. Ainsi, après 20 heures, la réaction de monoalcoylation (1 équivalent de tosylate de méthyle) est achevée pour les jonctions >O , $-\text{CH}_2-$, alors que moins de $\frac{1}{3}$ du tosylate de méthyle est consommé pour $J = \text{>SO}_2$.

La réaction en solution dans le chloroforme, avec un équivalent de tosylate de méthyle conduit à des proportions en B, B_{1q} et

.../...

B_{2q} voisines de celles observées avec le sulfate de méthyle.

La méthode par "fusion " à 110°C est nettement supérieure pour ce réactif et permet de réaliser les alcoylations en des temps sensiblement plus courts (2 h. au maximum).

Avec un excès de réactif (2,5 moles de tosylate de méthyle pour 1 mole de B) et à 110°C, les rendements en sels B_{2q} purs sont de l'ordre de 90%.

Nous avons également préparé les analogues B_{2q} N-éthylés des dibenzothiazoles >SO_2 , —, -O-, -CH₂-, $\text{>C(CH}_3)_2$. La fusion avec le tosylate d'éthyle à 140°C donne lieu à une coloration importante du milieu réactionnel du fait de la température relativement élevée qui favorise les réactions parasites. Les rendements en sels B_{2q} purs sont de l'ordre de 75%.

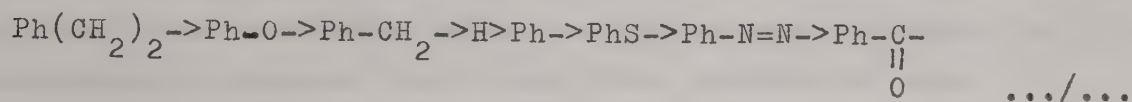
II-3. INTERPRÉTATION DES RESULTATS.

Malgré le caractère qualitatif de certaines observations que nous avons faites au cours de la présentation précédente, les essais d'alcoylation font apparaître des différences notables de réactivité générale et de bi-réactivité dans la série des dibenzothiazoles-6,6'.

II.3.a. Réactivité générale.

Conformément au mécanisme de la réaction, les variations de réactivité observées traduisent des différences de nucléophilie des azotes fonctionnels. Une étude récente (^{24a}) de thiazoles et benzothiazoles substitués rend compte des vitesses relatives d'alcoylation par les effets électroniques des substituants.

L'encombrement stérique au voisinage des sites réactionnels étant sensiblement le même pour la série étudiée, la nucléophilie des azotes hétérocycliques varie en première approximation comme le pouvoir donneur de la jonction. Ce dernier, rapporté à la constante de HAMMETT du substituant Ph-J- décroît selon la séquence (²⁸) :



Nos observations confirment cette classification dans sa tendance générale: la réactivité générale décroît en passant des jonctions à effet donneur aux jonctions à effet attracteur.

II.3.b. Bi-réactivité.

Il convient préalablement d'analyser les effets de solubilité sur la formation des sels B_{1q} et B_{2q} quand la réaction est effectuée en solution. A propos de l'alcoylation par le sulfate de méthyle, rappelons que si le sel bis précipite toujours dans le milieu réactionnel, le mono-sel peut également précipiter ($-N=N-$, $-$, $>C=O$, $>SO_2$) ou rester en solution ($-O-$, $-CH_2-$, $>C(CH_3)_2$).

Cependant, en écartant l'éventualité d'un choc trimoléculaire peu probable, la précipitation du sel B_{1q} ne doit pas être instantanée ou définitive comme en témoigne la formation importante de sel bis dans les cas $>CO$ et $>SO_2$. La formation en quantité importante de mono-sel n'est donc pas imputable au seul facteur solubilité.

La présence de mono-sel dans le milieu réactionnel change la force ionique du milieu par des effets électrostatiques (²²): de la même manière qu'une réaction SN_2 entre molécules initialement neutres est accélérée dans un solvant polaire, les charges dans l'état de transition étant stabilisées par des attractions avec les dipôles du solvant, une atmosphère ionique au voisinage d'un site réactionnel stabilise de même l'état de transition correspondant. Ces effets électrostatiques sont d'autant plus opérants que la constante diélectrique du solvant est faible. Dans le chloroforme ($\epsilon = 4,80$), la molécule de sel B_{1q} se trouve vraisemblablement à l'état de paire d'ions non dissociés, susceptible d'exercer des effets dipolaires favorables sur le site réactionnel voisin et d'en accroître la réactivité. Cet effet "catalytique" par les charges ambiantes (²²) ou effet de champ favoriserait donc la biréactivité. Ainsi, par effet de concentration et par effet de sel, la présence de mono-sel en solution est doublement favorable à la bi-alcoylation. La formation prépondérante de mono-sel doit donc être considérée comme

.../...

particulièrement significative d'effets électroniques intramoléculaires importants s'opposant à la bi-alcoylation.

Effectivement, on conçoit que l'accumulation de deux charges positives au sein d'une même molécule est énergétiquement défavorable et d'autant plus difficile à réaliser que le système de séparation est perméable aux effets électroniques. En d'autres termes, dans le mono-sel, l'azote quaternaire a un effet électro-attracteur considérable, susceptible de s'exercer au niveau du deuxième site réactionnel et par conséquent d'en diminuer la nucléophilie.

Ces considérations sont particulièrement illustrées par les dibenzothiazoles avec $J = -N=N-$ et liaison directe dont l'alcoylation bilatérale n'a pu être réalisée dans le chloroforme.

Pour les autres dibenzothiazoles au sein desquels la conjugaison est moins certaine, on peut considérer que les effets donneurs ou accepteurs des substituants J sont modulés à la demande. La mono-quaternisation crée une dissymétrie au sein de la molécule, la moitié alcoylée étant sensiblement plus appauvrie en électrons que le reste benzothiazole. On peut supposer que les substituants donneurs exerceront tout particulièrement leur effet du côté quaternisé. Consécutivement, l'azote ternaire du mono-sel sera moins donneur que ceux d'une molécule vierge, d'où un retard à la dialcoylation. Pour les substituants attracteurs, les effets s'exerceront surtout sur la moitié non alcoylée et la réactivité de l'azote y sera égale à ce qu'elle était avant la mono-alcoylation. Ce raisonnement peut expliquer le pourcentage élevé de mono-sel obtenu pour la jonction $-O-$ et les proportions "statistiques" en bis-sel récupéré pour les liens >SO_2 et >C=O lors de l'alcoylation par le sulfate de méthyle dans le chloroforme.

III - ALCOYLATION DES DIBENZOTHAZOLES - 5,5' (Tableaux I et II)

En utilisant un équivalent d'agent alcoylant, la quaternisation dans le chloroforme avec le sulfate ou le tosylate de méthyle conduit pour les bases étudiées (>SO_2 , >CO , — ,) à un mélange de sels B_{1q} et B_{2q} . Dans le cas de la jonction >C=O , la séparation des produits est relativement aisée, et nous avons obtenu des proportions molaires en B , B_{1q} et B_{2q} voisines d'un partage statistique.

.../...

En utilisant deux équivalents d'agent alcoylant dans le même solvant, on opère la dialcoylation dans tous les cas (SO_2 , C=O , — , $\text{—CH}_2\text{—}$) mais pour la base $\text{J} = \text{SO}_2$, peu soluble dans le chloroforme, il s'avère plus avantageux de faire la réaction dans le nitrométhane.

- CONCLUSION -

Nous avons quaternisé les bis-(méthyl-2 benzothiazoles)-6,6' et 5,5' par le sulfate de méthyle, les tosylates de méthyle et d'éthyle et isolé la plupart des dérivés mono-alcoylés B_{1q} ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{X}^\ominus = \text{CH}_3\text{SO}_4^\ominus$, Tosylate $^\ominus$), et di-alcoylés B_{2q} ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 ; $\text{X}^\ominus = \text{CH}_3\text{SO}_4^\ominus$, Tosylate $^\ominus$). Ces synthèses, résumées dans les tableaux I et II distinguent nettement les dibenzothiazoles-6,6' comportant les liens $\text{J} = \text{—N=N—}$ et liaison simple, des autres dibenzothiazoles -6,6' et 5,5' étudiés.

Dans le chloroforme, quelles que soient les quantités de sulfate de méthyle utilisées, les bases -6,6' avec $\text{J} = \text{—N=N—}$ et — conduisent essentiellement aux mono-sels. La formation des sels bis correspondants requiert des conditions opératoires plus énergiques (nitrométhane bouillant). L'interdépendance des deux parties de la molécule à l'état réactionnel est ainsi mise en évidence.

Pour tous les autres dibenzothiazoles -6,6' et -5,5', l'interaction nettement moindre ou inexistante se traduit par la possibilité de dialcoylation dans le chloroforme et l'obtention, dans les conditions de mono-méthylation en solution (un équivalent de sulfate ou tosylate de méthyle) d'un mélange de base B et de sels B_{1q} et B_{2q} dans des proportions souvent voisines d'une répartition statistique ($\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$).

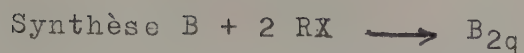
Seule une étude cinétique, à partir du dosage instantané des produits (par conductimétrie ou R.M.N. protonique, par exemple) est de nature à préciser davantage l'interaction dans les systèmes dibenzothiazoliques à l'état réactionnel.

TABLEAU I

Solvants de synthèse-Rendements en B_{1q} Modes d'identification de B_{1q} (a)

J en 6,6'	R = CH ₃ X = CH ₃ SO ₄		R = CH ₃ X = TOS	
>SO_2	CHCl ₃ - 30%	R.M.N. U.V.	Fusion - 45%	An. R.M.N. U.V.
>C=O	CHCl ₃ - 30%	R.M.N. U.V.	Fusion - 40%	An. R.M.N. U.V.
-N = N-	CHCl ₃ - 95%	An. R.M.N. U.V.	Essais négatifs	
—	CHCl ₃ - 80%	An. R.M.N. U.V.	CHCl ₃ - 70%	An. R.M.N. U.V.
-S-			Fusion - 30%	An. R.M.N. U.V.
-O-	CHCl ₃ - 50%	An. R.M.N. U.V.	Fusion - 30%	An. R.M.N. U.V.
-CH ₂ -	CHCl ₃ - 50%	An. R.M.N. U.V.	Fusion - 25%	An. R.M.N. U.V.
-(CH ₂) ₂ -			CHCl ₃ - 30%	An. R.M.N. U.V.
$\text{>C(CH}_3)_2$	CHCl ₃ (B _{2q} = 25%)	U.V.	CHCl ₃ -(B _{2q} = 30%)	U.V.
J en 5,5'				
>SO_2	Mélange B _{1q} - B _{2q} non séparé		Fusion - 20%	An. U.V.
>C=O	CHCl ₃ - 30%	An. U.V.		
—	CHCl ₃ - 50%	An. U.V.		

(a) : L'analyse élémentaire (An.) sera présentée dans la partie expérimentale et les caractéristiques spectroscopiques U.V. et R.M.N. au Chapitre III.



Solvants de synthèse-Rendements(a)

Modes d'identification (b)

J en 6,6'	R = CH ₃ X = CH ₃ SO ₄	R = CH ₃ X = TOS	R = C ₂ H ₅ X = TOS
>SO ₂	CHCl ₃ , CH ₃ NO ₂ -q An. U.V.	Fusion-90% An.R.M.N. U.V.	Fusion-75% An. U.V.
>C=O	CHCl ₃ -q An. U.V.	Fusion-80% An.R.M.N. U.V.	Essais négatifs
-N = N-	CH ₃ NO ₂ -q An.R.M.N. U.V.	Essais négatifs	
—	CH ₃ NO ₂ -q An.R.M.N. U.V.	Fusion-90% An.R.M.N. U.V.	Fusion-70% An. U.V.
-S-	CHCl ₃ -q An.U.V.	Fusion-85% An.R.M.N. U.V.	
-O-	CHCl ₃ -q An.U.V.	Fusion-95% An.R.M.N. U.V.	Fusion-80% An. U.V.
-CH ₂ -	CHCl ₃ -q An.U.V.	Fusion-95% An.R.M.N. U.V.	Fusion -80% An. U.V.
-(CH ₂) ₂ -	CHCl ₃ -q U.V.	Fusion-90% An.R.M.N. U.V.	
>C(CH ₃) ₂	CHCl ₃ -q An.U.V.	Fusion-90% U.V.	Fusion-80% An. U.V.
J en 5,5'			
>SO ₂	CHCl ₃ -CH ₃ NO ₂ -q An. U.V.	Fusion-90% An.U.V.	Fusion-70% An. U.V.
>C = O	CHCl ₃ -q An. U.V.		
—	CHCl ₃ -CH ₃ NO ₂ -q An. U.V.		
-CH ₂ -	CHCl ₃ -q An. U.V.		

(a) : q = quantitatif ($\geq 95\%$)

(b) : L'analyse élémentaire (An) sera présentée dans la partie expérimentale et les caractéristiques spectroscopiques U.V. et R.M.N. au Chapitre III.

CHAPITRE III

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES DIBENZOTHAZOLES ET DES SELS QUATERNAIRES CORRESPONDANTS .

Cette étude a été entreprise dans le but initial de confirmer la structure des bases et sels quaternaires nouveaux précédemment décrits. Cependant, la comparaison des caractéristiques spectroscopiques obtenues en absorption ultra-violette ou de résonance magnétique nucléaire met parfois en évidence l'évolution originale de certains composés, révélatrice du comportement soit conjuguant, soit isolant des atomes et groupements atomiques J reliant les deux cycles benzothiazoles.

I - SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE.

Nous avons précédemment (⁸) confirmé la structure des dibenzothiazoles par spectrométrie Infra-rouge , en repérant les deux bandes caractéristiques du cycle thiazole vers 1440 cm^{-1} et 1520 cm^{-1} ainsi que les vibrations hors du plan (γ_{CH}) des liaisons CH benzéniques, entre 800 et 900 cm^{-1} , conformes à la substitution 1,2,4, des composés préparés.

L'identification des composés B_{2q} et surtout B_{1q} par spectrométrie I.R. s'est avérée, par contre, délicate, car il est difficile de reconnaître sans équivoque les trois bandes caractéristiques du cation benzothiazolium, attribuées aux modes de vibration >C=C< et $\text{>C=N}^+\text{<}$ de caractère aromatique et concentrées dans la région $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (²⁹). Tout au plus cette technique permet-elle de déceler certaines associations stables , sels quaternaires-solvant, qui

se produisent parfois lors de la cristallisation dans les alcools et qui résistent aux conditions usuelles d'élimination du solvant par dessiccation. C'est le cas en particulier du sel B_{1q} ($J = SO_2$ en 6,6', $R = CH_3$, $X^{\ominus} = TOS^{\ominus}$) qui cristallise avec une molécule d'éthanol qu'on ne peut éliminer qu'en chauffant le solide à $180^{\circ}C$, et aussi celui du sel B_{2q} ($J = \text{>}C(CH_3)_2$ en 6,6', $R = C_2H_5$, $X^{\ominus} = TOS^{\ominus}$) qui reste associé au solvant de cristallisation (isopropanol), ce dernier s'éliminant quand on maintient le produit en suspension dans le nitro-2 propane à $100^{\circ}C$ pendant 30 minutes.

II - SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE D'ABSORPTION

II.1. ETUDE DES BASES

Initialement (³⁰), le spectre U.V. du méthyl-2 benzothiazole (voir la reproduction à la fin de la partie II) a été assimilé à celui du benzène faiblement perturbé par la conjugaison avec le soufre thiazolique. Cette interprétation a été reprise dans (³¹) où l'on considère que la rupture partielle du couplage entre le cycle benzénique et l'hétérocycle thiazole provient d'un "empêchement stéréoélectronique" à la conjugaison, à cause de la tension apportée dans le cycle thiazole par la déformation forcée de ses angles de valence.

L'analyse précédente s'avère assez arbitraire, et l'opinion qui prévaut actuellement est que le méthyl-2 benzothiazole se comporte en spectroscopie électronique comme un ensemble totalement conjugué (^{32,33}): ses bandes d'absorption dans le domaine 210-360 nm sont généralement interprétées par analogie avec les spectres du thionaphtène et du naphtalène et associées dans la notation de CLAR aux transitions β, p, α des systèmes aromatiques (³⁴). D'après l'étude théorique effectuée récemment par Y.FERRE et coll. (³⁴) sur le méthyl-2 benzothiazole et un ensemble de bases benzothiazoliques substituées en 5 ou en 6 par divers groupements, la bande p correspond en général (sauf dans le cas des composés nitrés) au passage d'un électron de la plus haute orbitale moléculaire occupée, à la plus basse, vide, c'est-à-dire à la configuration $\bar{n}, n+1$

alors que les bandes α et β résultent de l'interaction des configurations $\bar{n}-1, n+1$ et $\bar{n}, n+2$.

Il s'avère de même difficile de rendre compte de l'absorption U.V. des naphtothiazoles "linéaires" en assimilant ces derniers à des naphtalènes substitués. L'étude descriptive et théorique de ces composés, effectuée par A.GASCO et Coll.⁽³⁵⁾ met néanmoins en évidence un découplage important dans les naphtothiazoles "angulaires" par rapport aux isomères "linéaires". Cet exemple montre que la possibilité de rupture partielle ou totale de conjugaison entre le cycle thiazole et le noyau aromatique accolé ne doit pas être systématiquement écartée lors de l'étude des composés thiazoliques condensés.

II.1.a -Bases-6,6'.

En général, les spectres des dibenzothiazoles-6,6' (en voir la reproduction à la fin de la partie II) ont un profil analogue à celui du méthyl-2 benzothiazole. Nous rapportons dans le tableau III les positions des bandes β, p, α et les coefficients d'extinction molaires correspondants, les mesures étant effectuées dans l'alcool à 95°. Nous donnons également dans le tableau III, à titre de comparaison, l'absorption du méthyl-2 benzothiazole (BT). Les comparaisons avec ce modèle simple doivent être faites en doublant l'intensité de ses bandes d'absorption afin de rétablir l'égalité en concentration chromophorique.

- Par rapport au méthyl-2 benzothiazole, la bande β subit un déplacement bathochrome qui varie de 4 à 11 nm, et dans la plupart des cas un effet hyperchrome faible. Ces variations ne sont pas suffisamment prononcées pour être caractéristiques.

- La bande p subit un déplacement bathochrome faible dans le cas de $J = \text{alcoylidène}$ (7 à 8 nm), moyen pour $J = -O-$ (17 nm) et fort dans les autres cas (24 à 100 nm). L'effet hyperchrome varie dans le même sens.

.../...

Tableau III

Spectrométrie U.V. des bis-(méthyl-2 benzothiazoles)
(solvant: alcool à 95°)

	β		p		α	
	λ nm	ϵ	λ nm	ϵ	λ nm	ϵ
méthyl-2 benzothiazole	217	21.600	252(1)	7.000	283	1750
					293	1630

J en 6,6'

$\backslash SO_2$	228	49.400	276	28.000	292(é) 305(é)
$\backslash C=O$	226(1)	41.600	288	29.700	Cachée par p
-N=N-	223(1)	28.400	356	31.800	Cachée par p
—	228	48.200	292	31.800	Cachée par p
-S-	222	46.500	287(1)	19.200	Cachée par p
-O-	228	48.100	269	20.800	301
					3700
$-CH_2-$	226	50.000	260	21.000	285
					296
					3740
$-(CH_2)_2-$	222	52.500	259	21.200	284
					295
					4200
$\backslash C(CH_3)_2$	226	48.000	260	21.200	285
					295
					5680
					3620

J en 5,5'

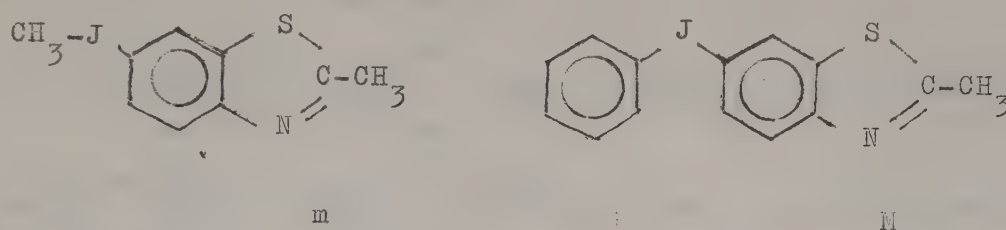
$\backslash SO_2$	bande à 238 nm 225- 230 (é)		$\epsilon = 56.600$	288 (é) 298' (é)
$\backslash C = O$	bande à 247 nm 222- 227 (é)		$\epsilon = 52.600$ 284 19.200	
—	bande à 247 nm 220- 225 (é)		$\epsilon = 55.000$	
$-CH_2-$	226	54.600	225	17.200
				290
				300
				3900
				3800

(1) : large

(é) : épaulement.

- La bande α est recouverte par la bande p dans la plupart des composés. Elle apparaît nettement dans le cas de J = alcoylidène avec une structure vibrationnelle qui indiquerait une certaine rigidité de la molécule.

Ces résultats montrent que, dans aucun cas, le spectre électronique n'est superposable à celui du méthyl-2 benzothiazole. En fait cette comparaison n'est vraiment significative que pour la rotule J = liaison directe. Pour les autres dibenzothiazoles, les composés suivants constituent des éléments de comparaison plus appropriés :



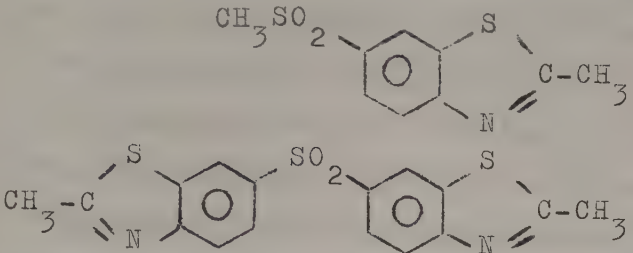
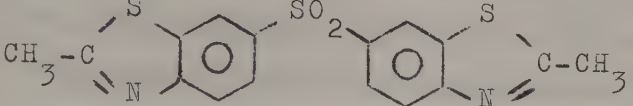
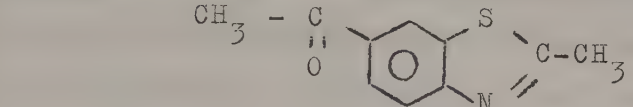
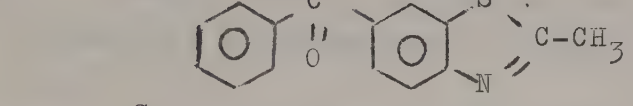
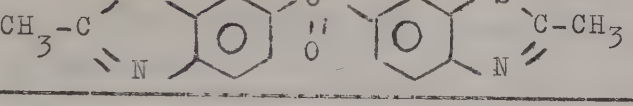
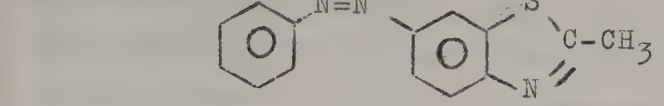
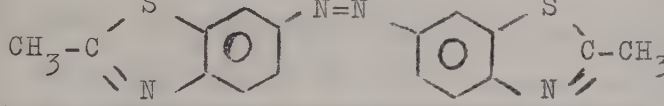
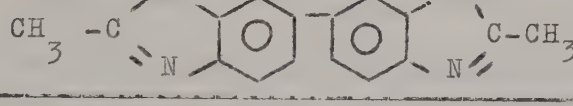
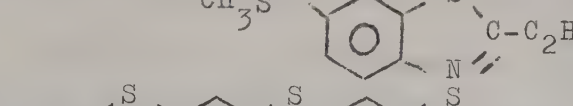
Ces modèles peuvent en effet permettre de faire la part de l'effet propre de la jonction- ou effet de substitution- dans l'absorption des dibenzothiazoles. Dans ce but, nous avons réalisé la synthèse des modèles m pour $-J- = >C=O$, $>SO_2$, et du modèle M pour $-J- = -N=N-$. Par ailleurs, la référence (36) donne les caractéristiques d'absorption U.V. des modèles m où J = $-O-$, $-S-$. Le tableau IV compare l'absorption de ces modèles avec celle des dibenzothiazoles correspondants.

Pour J = $-O-$, $-S-$, on n'observe pratiquement pas de changement, notamment dans la position de la bande p, caractéristique de la conjugaison (37). Les dibenzothiazoles se comportent comme les benzothiazoles J-alcoylés: les atomes $-O-$ et $-S-$ ne paraissent pas aptes à coupler deux chromophores benzothiazoliques.

Pour J = $>C=O$ et $>SO_2$, les déplacements bathochromes de la bande p par rapport aux modèles m sont de l'ordre de 12 nm. Cet effet de conjugaison reste faible comparé à celui présent dans les composés à liens azoïque (19 nm par rapport à M) et direct (40 nm par rapport à m).

Tableau IV

Comparaison de l'absorption U.V. des bis-(méthyl-2
benzothiazoles)-6,6' avec celle de modèles simples.
(solvant:alcool à 95°)

COMPOSE	bande β		bande γ	
	λ nm	ϵ	λ nm	ϵ
	221	34.500	264	10.300
	228	49.400	276	28.000
	224	32.000	275	18.300
	221	22.300	287	20.800
	226	41.600	288	29.700
	222	19.000	337	22.000
	223	28.400	356	31.800
	217	21.600	252	7.000
	228	48.200	292	31.800
	224	23.500	287	13.500
	222	46.500	287	19.200
	225	20.000	269	8.300
	228	48.100	269	20.800

II.1.b: Bases - 5,5'

Le profil des spectres des dibenzothiazoles-5,5' (voir leur reproduction à la fin de la partie II) est souvent très différent de celui des isomères-6,6'. L'absorption des composés étudiés est dominée par une bande large et très forte qui rend délicate la reconnaissance du système $\alpha;p,\beta$ progressivement intense des benzothiazoles. Il paraît difficile d'attribuer cette bande à la transition p des systèmes benzothiazoliques à cause de son intensité très forte. De même, sa position au voisinage de 250 nm dans les dibenzothiazoles >C=O , --- , (Tableau III) et l'amplitude relativement importante de ses variations (21 nm en passant de $J = \text{>CH}_2$ à $J = \text{---}$) empêchent de l'assimiler à la bande β assez stable des benzothiazoles (voir l'exemple des dibenzothiazoles-6,6').

Par ailleurs, on trouve une bande pratiquement à la même position dans les spectres U.V. des sels quaternaires - 5,5' et même dans les isomères B_{2q} - 6,6'. Pour cette raison, nous pensons que cette bande particulière provient d'une transition affectant principalement la partie benzénique des bases -5,5'. Plus précisément, sa position coïncide sensiblement avec celle de la bande p du chromophore Ph-J-Ph rappelée ci-après:

$J = \text{>SO}_2$	$\lambda_{\text{max}} = 235 \text{ nm}$	$\epsilon = 15.500$	(38)
$J = \text{>C=O}$	$\lambda_{\text{max}} = 249 \text{ nm}$	$\epsilon = 18.500$	(39)
$J = \text{---}$	$\lambda_{\text{max}} = 248 \text{ nm}$	$\epsilon = 17.000$	(37)

L'intensité plus grande dans les dibenzothiazoles pourrait provenir de la conjugaison avec les soufres thiazoliques.

Signalons qu'une situation identique se retrouve dans les spectres des bis-(chloro-2 benzothiazoles)-5,5' préparés par C.BLAISE (¹¹) et que le modèle chloro-2, méthyl carbonyl-5 benzothiazole (⁴⁰) en solution dans l'alcool à 95° présente une absorption à 242 nm rappelant celle de l'acétophénone ($\lambda_{\text{max}} = 240 \text{ nm}$ (³⁹)).

Avec cette hypothèse, on peut assimiler l'épaulement qui flanque l'absorption précédente vers les courtes longueurs d'onde

à la transition β du chromophore benzothiazole; les bandes ou inflexions vers les grandes longueurs d'onde correspondraient alors aux transitions $\tilde{p}$ et α benzothiazoliques (Tableau III).

En résumé, les spectres U.V. des dibenzothiazoles-5,5' ($J = \text{>C=O, >SO}_2, \text{---}$) peuvent être interprétés sur la base d'un découplage partiel faisant apparaître, à côté du système β, p, α benzothiazolique, la transition p du chromophore central Ph-J-Ph . Ce comportement rappelle celui des benzènes méta-substitués $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Y}$ dont l'absorption U.V. correspond souvent à la juxtaposition des chromophores XC_6H_5 et YC_6H_5 (⁴¹). Nous n'avons pas décelé cette particularité dans les spectres des dibenzothiazoles-6,6', ce qui indique que l'effet perturbateur du cycle thiazole se transmet principalement par l'azote.

II.2- ETUDE DES SELS QUATERNAIRES

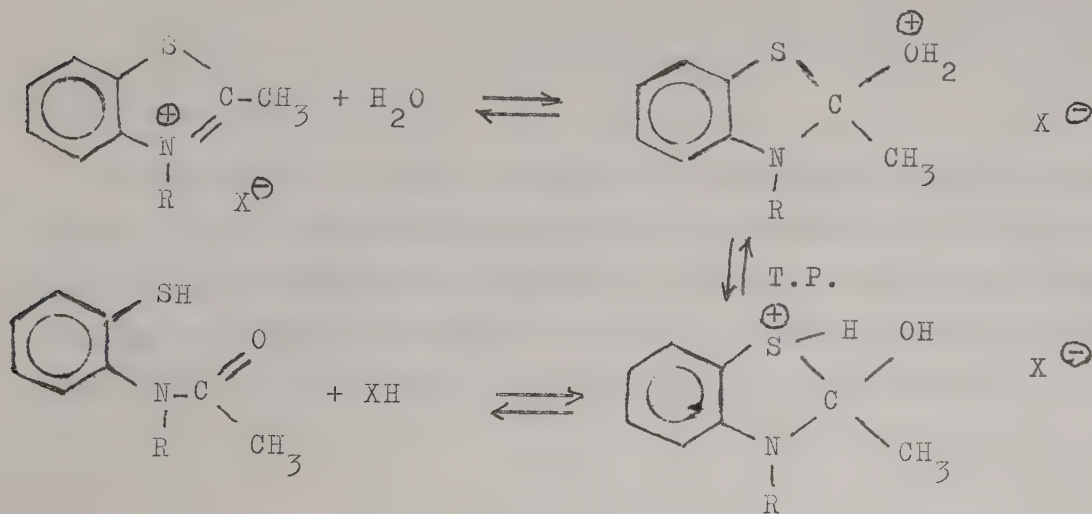
II.2.1. Généralités

II.2.1.a-Solvolyse du cation diméthyl-2,3 benzothiazolium

L'étude des spectres U.V. des sels d'hétérocycloammoniums est délicate et a suscité de nombreuses controverses (^{25,42}) car on a affaire à des espèces ioniques pour lesquelles les interactions soluté-solvant peuvent être très importantes et aller jusqu'à une réaction sur le cycle.

Le comportement du cation diméthyl-2,3 benzothiazolium ($\text{BT}^{\oplus}$) en milieu aqueux ou alcoolique a notamment fait l'objet d'études approfondies:

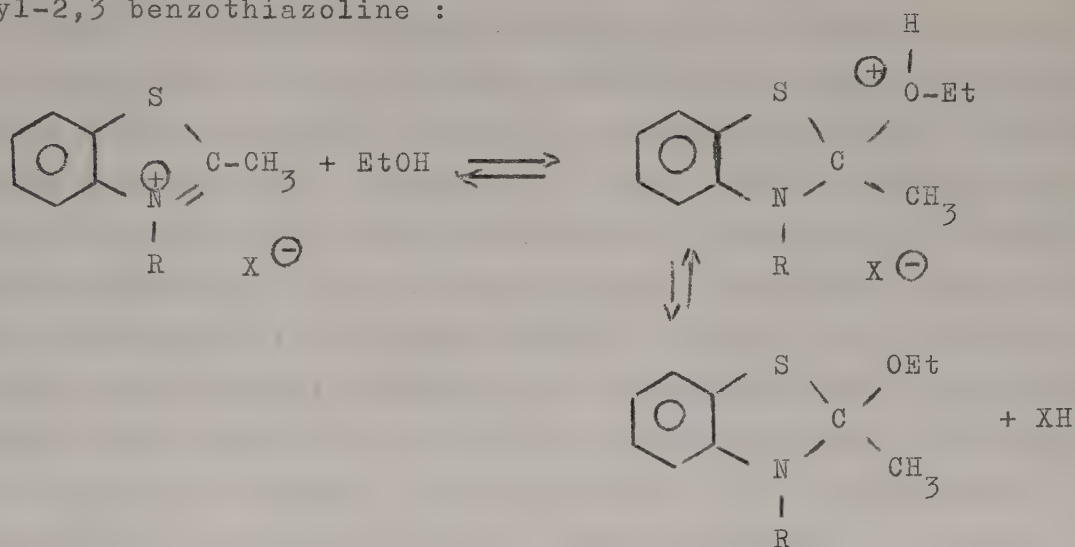
- D'après J.METZGER et coll. (²⁵), une solution aqueuse de sel quaternaire $\text{BT}^{\oplus}$ présente un pH acide, variable avec le temps et qui aboutit à une valeur fixe marquant l'équilibre d'hydrolyse suivant:



H.VORSANGER (⁴²) conteste ce résultat et affirme qu'à pH inférieur à 7,5 et notamment dans l'eau pure, le spectre du sel quaternaire est stable et caractérise l'ion ammonium pur et non un équilibre entre cet ion et le produit d'ouverture du cycle.

H.VORSANGER invoque parmi de nombreux autres arguments, la stabilité du spectre en fonction du temps, de l'acidité du milieu et de la concentration en sel quaternaire.

- Dans l'éthanol rigoureusement anhydre, il existe (²⁵) un équilibre de solvolysé entre le sel quaternaire vrai et l'éthoxy-2 diméthyl-2,3 benzothiazoline :



Le degré de solvolysé a été trouvé indépendant de la nature de l'ion X^- mais fonction de la concentration (action imperceptible à 10^{-2} mole/l, complète à 10^{-5} mole/l), de la nature de l'alcool (la solvolysé est moins forte dans le méthanol que dans l'éthanol) et de la substitution sur le noyau benzothiazole.

- Dans l'alcool aqueux, le spectre est très différent de celui dans l'alcool pur et est pratiquement superposable à celui obtenu dans l'eau bidistillée.

P.MEHEUX (³) a aussi observé la solvolysé des sels quaternaires dérivés des benzodithiazoles dans le méthanol. Par contre les spectres U.V. de solutions aqueuses de ces composés coïncident avec ceux obtenus en milieu acétique ou dans le méthanol sulfurique et correspondent aux formes sels quaternaires non solvolysés.

.../...

II.2.1.b. Description du spectre du cation dinéthyl-2,3 benzothiazolium.

En solution dans l'eau ou l'alcool à 95°, les sels quaternaires du méthyl-2 benzothiazole présentent au-dessus de 230 nm une bande (β) à 236 nm ($\epsilon = 10.000$) et une autre (p) très large, centrée à 275 nm ($\epsilon = 6800$) et flanquée d'un épaulement (α) à 290 nm. Dans cette région, les sels quaternaires comportant les anions méthylsulfate et tosylate sont superposables. Dans le lointain U.V., l'absorption de l'anion tosylate s'ajoute à celle du cation benzothiazolium, (voir spectres à la fin de la partie II).

D'après l'étude théorique effectuée par Y.FERRE et coll. (43), les transitions α et p du cation BT $\oplus$ correspondent à un transfert de charge important du noyau aromatique vers les atomes de carbone 2 et d'azote 3 (bandes C.T) dans l'état excité, alors que la transition β laisse pratiquement inchangée la répartition électronique de l'état fondamental. Cette même étude attribue la transition α du cation BT $\oplus$ au passage d'un électron de la plus haute orbitale occupée à la plus basse vide (configuration $\bar{\epsilon}_n, n+1$) mais dans les sels de benzothiazolium substitués sur le cycle benzénique, les transitions α et p proviennent toutes deux de l'interaction des configurations $\bar{\epsilon}_n, n+1$ et $\bar{\epsilon}_{n-1}, n+1$ (34).

II.2.2. Etude des sels quaternaires-6,6'

Nous avons effectué les spectres U.V. des sels quaternaires à une concentration voisine de 10^{-4} mole/l pour les sels B_{1q} et 5.10^{-3} mole/l pour B_{2q} , dans l'eau permutée, puis dans l'alcool à 95° afin de permettre la comparaison avec les bases B. Pour tous les composés B_{2q} , les spectres dans l'eau, tracés juste après les opérations de dilution se sont révélés identiques à ceux obtenus en milieu aqueux acidifié. Nous considérerons avec H.VORSANGER (42) dont l'argumentation n'a pas été à notre connaissance contestée que les spectres obtenus sont ceux des sels quaternaires vrais.

.../...

- Dans l'alcool à 95°, les spectres obtenus pour les sels B_{2q} comportant les jonctions $-O-$, $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $\text{>C}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{S}-$ sont, à la précision des intensités près (environ 3 %), superposables à ceux obtenus dans l'eau distillée. Pour les autres jonctions ($-\text{N}=\text{N}-$, >C=O , >SO_2 , $-\text{N}=\text{N}-$) nous avons observé une évolution du spectre au cours du temps, se traduisant en particulier par un glissement des maximums et l'apparition progressive d'une bande à plus grande longueur d'onde que les bandes du sel quaternaire vrai. Par analogie avec l'éthanololyse du cation BT^+ , nous attribuons cette évolution à la présence de plus en plus importante des formes éthoxylées analogues à l'éthoxy-2 diméthyl-2,3 benzothiazoline.

L'analyse des spectres B_{1q} et B_{2q} par analogie avec le système β, p, α du modèle BT^+ n'est pas toujours aisée et l'attribution des bandes doit être faite avec prudence. Pour cela nous avons reproduit les spectres obtenus ainsi que, à titre de comparaison, l'absorption de la base et quelquefois celle de modèles benzothiazolium simples m^+ ou M^+ .

L'examen des positions et intensités respectives des bandes d'absorption appelle quelques commentaires.

$J = \text{SO}_2$:

Dans le modèle m^+ , on note un léger déplacement hypsochrome des bandes par rapport au modèle BT^+ . Dans les sels quaternaires B_{1q} et B_{2q} , le maximum d'absorption des bandes (p, α) est centré au même endroit que le modèle BT^+ avec, dans le mono-sel ($\epsilon = 21.000$), une décomposition spectrale égale à $1 \text{ BT}^+ (\epsilon = 6.800) + \frac{1}{2} B (\epsilon = 28.000)$. Le profil du bis-sel est analogue à celui du BT^+ et possède une bande dont la position (238 nm) et l'intensité (34.700) suggèrent la participation de la transition p de la diphénylsulfone ($\lambda_{\text{max}} = 235 \text{ nm}$, $\epsilon = 15.500$) et de 2 BT^+ (Bande β , $\lambda_{\text{max}} = 236 \text{ nm}$, $\epsilon = 10.000$).

$J = \text{C=O}$:

Le modèle m^+ présente un système (p, α) avec un maximum au même endroit que le modèle BT^+ et une bande β (243 nm) très

.../...

voisine de celle du benzène identiquement substitué (acétophénone, $\lambda_{\max} = 240 \text{ nm}$ (³⁹)) avec une intensité ($\epsilon = 21.000$) sensiblement égale à la somme de l'absorption du modèle BT[⊕] ($\epsilon = 7.000$ à 243 nm) et de l'acétophénone ($\epsilon = 12.500$).

Il en est de même pour le modèle M[⊕] dont la bande β (248 nm) apparaît au même endroit que la transition principale de la benzophénone ($\lambda_{\max} = 249$ (³⁹)) avec une intensité (22.600) sensiblement égale à 1 BT[⊕] ($\epsilon = 3\ 700$ à 248 nm) + 1 benzophénone ($\epsilon = 18.500$).

L'absorption (p, α) des sels B_{1q} et B_{2q}, significative du transfert de charge à l'état excité (⁴³) se trouve au voisinage du système (p, α) de la base B avec une intensité moindre. Remarquons aussi la bathochromie de B_{1q} par rapport à B_{2q}.

Dans la zone β des sels B_{1q} et B_{2q}, le mono-sel se situe approximativement à mi-distance entre le sel bis et la base. Le maximum du sel^{bis} à 250 nm est exactement celui de la benzophénone avec une décomposition spectrale à peu près égale à 1 benzophénone + 2 BT[⊕].

J = -N=N- :

Comme pour la base, les bandes des sels quaternaires sont très larges. Le fait important ici est que l'ensemble (p, α) du mono-sel est nettement bathochrome et hyperchrome par rapport au sel bis, ce qui peut être interprété comme l'indice d'une conjugaison supérieure dans le mono-sel.

J = -S- :

On constate l'effet bathochrome très important dans les sels B_{1q} et B_{2q} par rapport au modèle BT[⊕], mais un effet de même amplitude existe dans le modèle m[⊕] (³⁶). Le profil général du mono-sel est celui d'une combinaison linéaire de la base et du sel bis avec une contribution plus importante de ce dernier.

J = liaison directe :

On ne retrouve pas dans les spectres des sels B_{1q} et B_{2q} les transitions de chromophores indépendants méthyl-2 benzothiazole et diméthyl-2,3 benzothiazolium. Le profil du mono-sel est déplacé de manière importante vers le rouge par rapport à la somme des spectres du méthyl-2 benzothiazole ($\Delta\lambda = 15 \text{ nm}$) et du cation BT[⊕] ($\Delta\lambda = 27 \text{ nm}$).

.../...

De même, le déplacement bathochrome de la bande (p, α) dans B_{2q} par rapport au modèle BT $\oplus$ est relativement important ($\Delta\lambda=25\text{nm}$). On peut voir dans la bande du sel B_{2q} à 250 nm ($\epsilon=32.000$) une participation de la bande p du chromophore biphenyle ($\lambda_{\text{max}} = 248 \text{ nm}$, $\epsilon = 17.000$ (³⁷)). De même^{que} pour $J = -N=N-$, le déplacement vers le rouge des bandes du mono-sel par rapport au sel bis peut être interprété comme l'indice d'une conjugaison supérieure dans le mono-sel.

$J = -O-$:

Au-dessus de 235 nm, l'absorption du mono-sel B_{1q} s'écarte notablement de la moyenne arithmétique des absorptions limites B et B_{2q} . Les maximums des bandes (p, α) et β du mono-sel coïncident avec ceux du modèle m $\oplus$ (³⁶) et sont bathochromes par rapport au sel bis.

$J = -CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $\searrow C(CH_3)_2$:

En raison de la grande hygroscopicité du mono-sel $J = \searrow C(CH_3)_2$ nous n'avons pu en tracer qu'un spectre qualitatif.

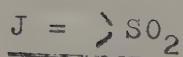
Pour $J = -CH_2-$ et $-(CH_2)_2-$, l'absorption du mono-sel s'intercale pratiquement à mi-distance entre la base et le sel bis. En particulier, on retrouve sur le profil de B_{1q} les extrêmes relatifs à B et B_{2q} . Notons aussi le déplacement bathochrome de la bande p des sels quaternaires par rapport au modèle BT $\oplus$ qui reflète peut-être un transfert de charge plus important.

Ces résultats sembleraient indiquer que le pontage par $J = \text{alcoyldène}$ isole relativement les deux parties de la molécule.

II.2.3. Spectroscopie U.V. des sels quaternaires-5,5'

En règle générale, comme pour les bases 5,5', le profil des spectres des sels quaternaires-5,5' est très différent de celui des isomères -6,6'.

.../...



La structure vibrationnelle de la bande α , présente dans la base, est maintenue dans les sels quaternaires, mais sa position est légèrement hypsochrome.

L'ensemble base, mono-sel et bis-sel, présente une absorption large et intense entre 235 et 240 nm, rappelant l'absorption de la diphénylsulfone ($\lambda_{\text{max}} = 235 \text{ nm}$, $\epsilon = 15.500$).



On retrouve une situation analogue au cas précédent: absorption intense de la base et des sels quaternaires autour de 250 nm (λ_{max} benzophénone = 249 nm, $\epsilon = 18.500$). La bande (p, α) du mono-sel est légèrement bathochrome par rapport au sel bis.



Comme cela a été trouvé dans l'étude théorique du modèle ($M \oplus$) diméthyl-2,3,phényl-5 benzothiazolium (⁴³), on peut envisager dans les spectres des sels quaternaires la participation des deux chromophores biphenyl ($\lambda_{\text{max}} = 248 \text{ nm}$, $\epsilon = 17.000$) et BT ($\oplus$) avec, en outre pour le mono-sel, celle du chromophore méthyl-2 benzothiazole.

On remarque aussi que l'absorption de la base et du sel bis encadrent en position et sensiblement en intensité celle du mono-sel.



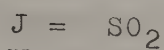
Le sel bis présente des bandes (p, α) et β légèrement hypsochromes par rapport à l'isomère-6,6' et se rapproche davantage du modèle BT ($\oplus$).

CONCLUSION -

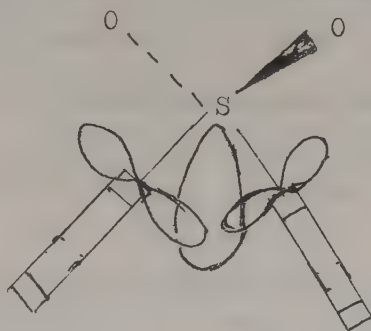
Nous avons étudié en spectroscopie U.V. les composés nouveaux B, B1_q et B2_q en opérant pour les sels quaternaires dans les conditions d'existence des cations ammoniums non solvolysés. Cette étude révèle pour certains composés un comportement de chromophore unique et pour d'autres celui d'un assemblage de chromophores relativement indépendants.

... / ...

Pour les composés-6,6', les résultats sont résumés de façon schématique par les graphiques du tableau V. Le rappel des conformations spatiales des systèmes Ph-J-Ph et des possibilités d'hybridation du pont J peuvent aider à interpréter certains de ces résultats.



A l'état solide, la diphénylsulfone adopte la conformation suivante:



Le plan $C_{Ar}-S-C_{Ar}$ (angle égal à 102°) est perpendiculaire au plan du groupement sulfone et aux plans des noyaux benzéniques (³⁸). Les orbitales 3d du soufre lui permettent -grâce à leur géométrie particulière- de recouvrir latéralement les orbitales π benzéniques lorsque les deux noyaux ne sont pas coplanaires (³⁸). Il semblerait qu'en solution la libre rotation des cycles soit inhibée, et que la diphénylsulfone adopte certaines conformations privilégiées, dont la précédente, qui permettent une conjugaison bilatérale (⁴⁴). L'étude du spectre électronique de la diphénylsulfone confirme l'interaction simultanée du groupement sulfone avec les deux noyaux benzéniques (³⁸). Il ressort cependant de l'étude des composés B, B_{1q} et B_{2q} que des substituants électroattracteurs (dans notre cas, les groupements $>N=C<$ (⁴⁵) et surtout $>\overset{+}{N}=C$), placés simultanément sur les deux noyaux benzéniques ne s'insèrent pas dans le processus de couplage bilatéral. Cette conclusion est conforme aux règles empiriques de L.DOUB et J.M.VANDENBELT (⁴⁶) concernant l'absorption U.V. des benzènes substitués par des groupements de même effet électronique, d'autant plus que l'effet électroattracteur du groupement sulfone est exalté à l'état excité (⁴⁷)

Tableau V

Décomposition chromophorique* constatée sur les composés B, B_{1q} et B_{2q} pontés en -6,6'.

J	B	B _{1q}	B _{2q}
$\diagup$ SO ₂ $\diagdown$ C=O	Th-Ph-J-Ph-Th	Th-Ph-J-Ph-Th ⊕	⊕ Th-Ph-J-Ph-Th ⊕
-N=N-	Th-Ph-J-Ph-Th	Th-Ph-J-Ph-Th ⊕	⊕ Th-Ph-J-Ph-Th ⊕
-S-	Th-Ph-J-Ph-Th	Th-Ph-J-Ph-Th ⊕	⊕ Th-Ph-J-Ph-Th ⊕
-O-	Th-Ph-J-Ph-Th	Th-Ph-J-Ph-Th ⊕	⊕ Th-Ph-J-Ph-Th ⊕
-CH ₂ - -(CH ₂) ₂ - >C(CH ₃) ₂	Th-Ph-J-Ph-Th	Th-Ph-J-Ph-Th ⊕	⊕ Th-Ph-J-Ph-Th ⊕

* Ph-Th ≡ méthyl-2 benzothiazole

Ph-Th ⊕ ≡ diméthyl-2,3 benzothiazolium

.../...

D'une manière générale, la planéité de la molécule est inhibée pour des raisons stériques, ce qui empêche une interaction du doublet libre 3 p(S donneur) simultanément avec les deux systèmes benzéniques. D'autre part, la non disponibilité dans les composés B, B_{1q} et B_{2q} d'un donneur électronique important (les substituants thiazole et thiazolium étant globalement accepteurs) empêche (⁵⁷) une interaction par remplissage des orbitales 3d vacantes (S accepteur) qui s'accommoderaient d'une conformation non coplanaire des noyaux benzothiazoliques (³⁸). Les composés que nous avons étudiés ne se prêtent pas à la manifestation des propriétés conjuguantes du soufre du type donneur → accepteur, potentiellement importantes et qui sont liées à la faible énergie séparant les différents états d'hybridation de cet élément(⁵⁷).

Les spectres de la base et des sels quaternaires sont néanmoins bathochromes par rapport aux modèles méthyl-2 benzothiazole et diméthyl-2,3 benzothiazolium, ce qui est conforme à l'effet donneur important du soufre à l'état excité (³⁸).

J = -0-

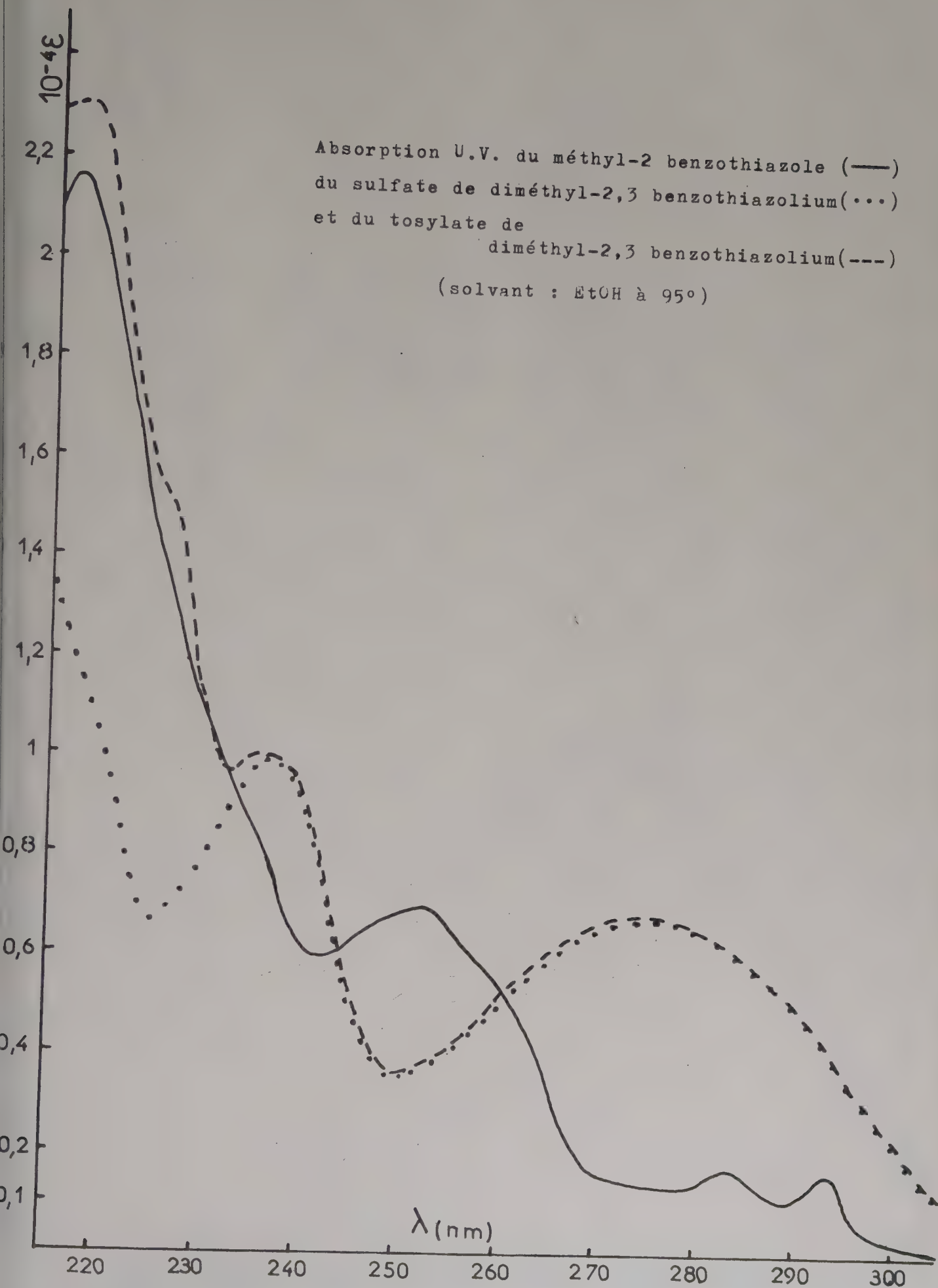
Ici aussi, la non planéité du diphenyl éther (³⁸) empêche l'interaction simultanée du doublet 2 p de l'oxygène avec les deux noyaux benzothiazoliques. Le fait remarquable ici est l'apparition dans le mono-sel d'une conjugaison préférentielle avec la moitié quaternisée.

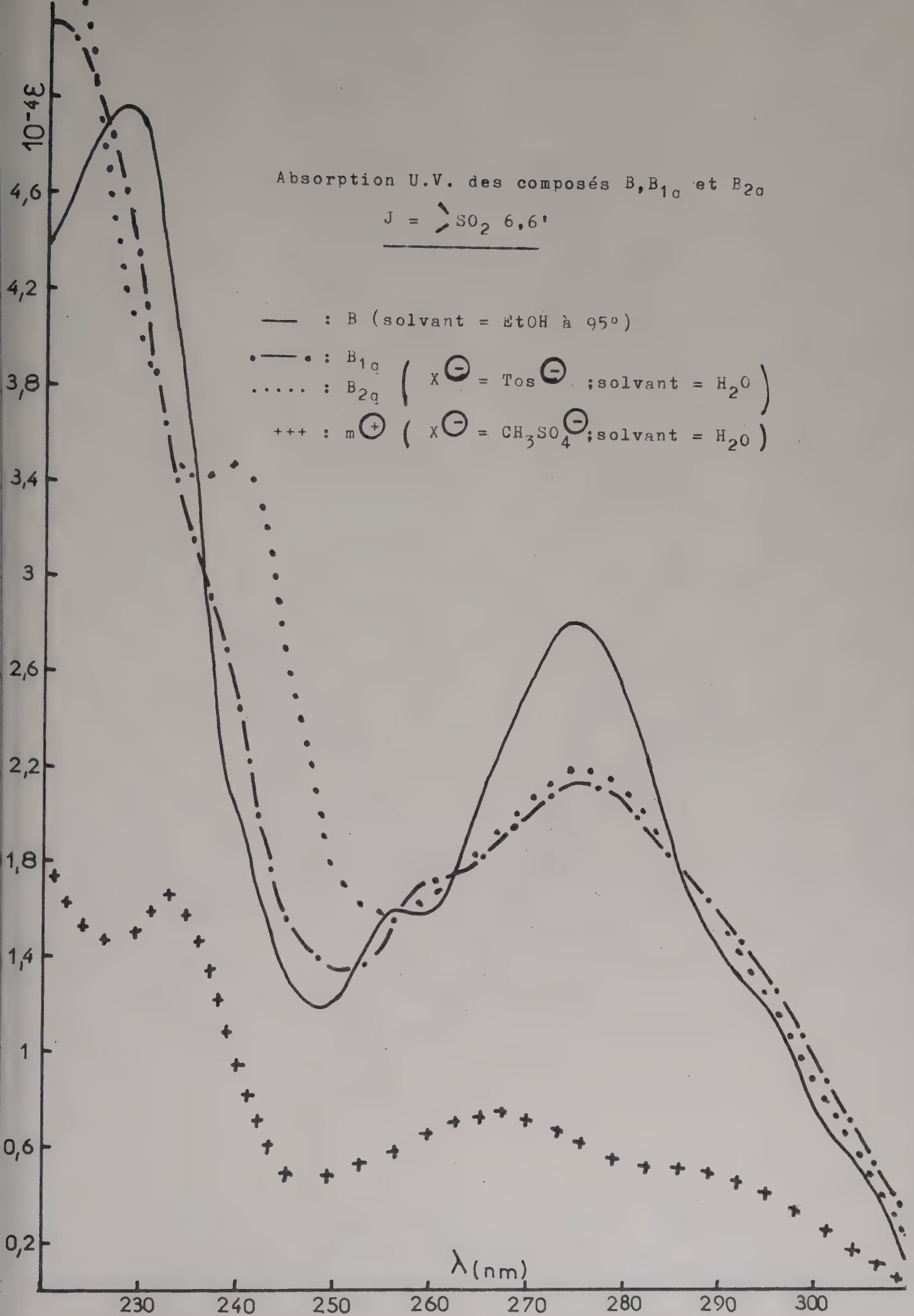
J = -CH₂- , -(CH₂)₂- , >C(CH₃)₂

Les spectres des mono-sels étudiés sont la moyenne harmonique des spectres des bases et des sels bis. Ces jonctions isolent pratiquement les chromophores latéraux.

- Dans les bases et les sels quaternaires-5,5' le couplage bilatéral par les jonctions >SO₂, >CO et liaison directe ne semble pas insérer les cycles thiazole et thiazolium car les spectres U.V. de ces composés comportent une bande intense dont le maximum coïncide avec celui de la transition p du chromophore central Ph-J-Ph. La différenciation base, mono-sel, bis-sel est en général très atténuée ce qui indiquerait, par comparaison avec les isomères-6,6' mieux particularisés, que l'effet perturbateur des cycles thiazole et thiazolium se transmet principalement par l'azote hétérocyclique.

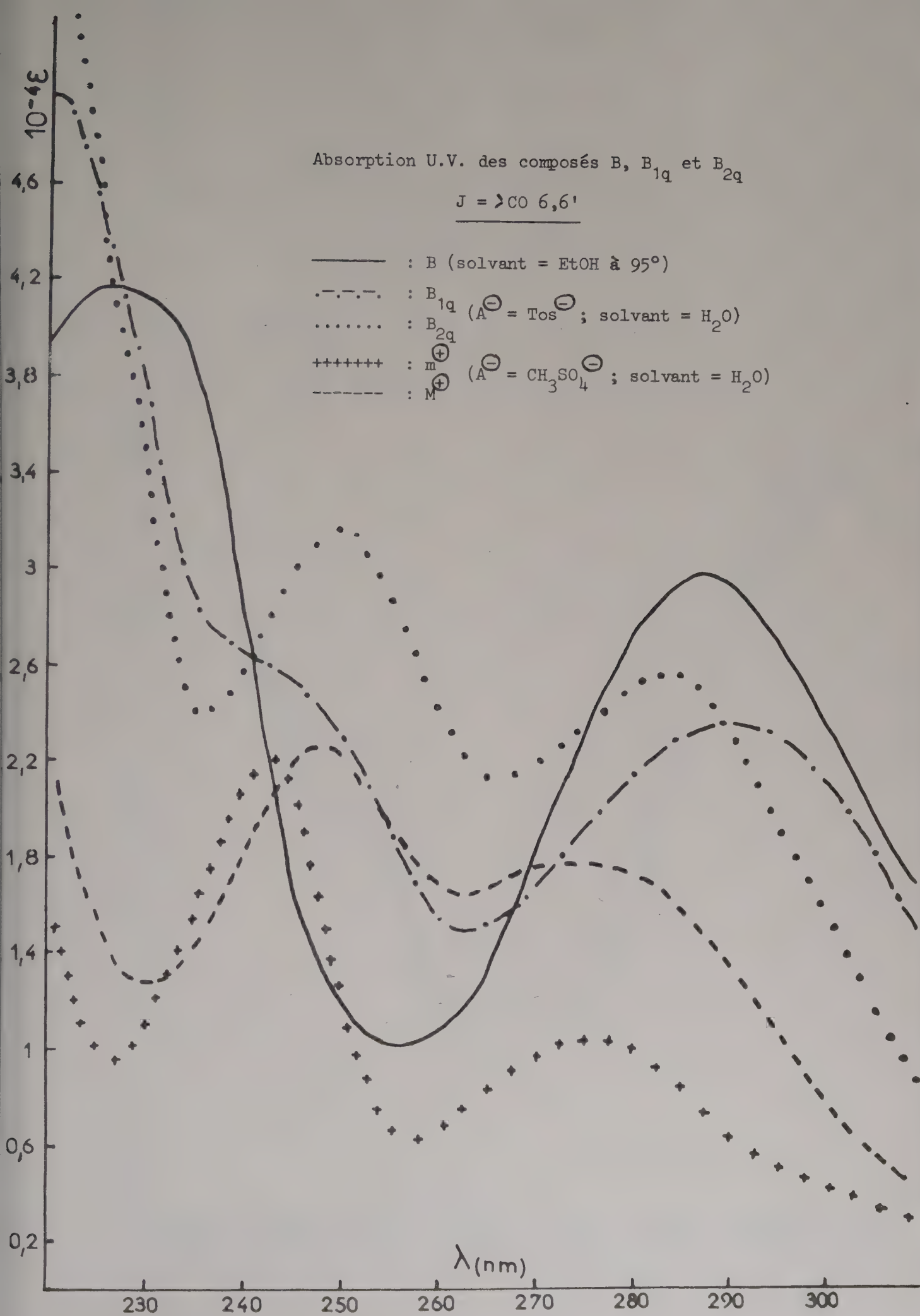
.../...





Absorption U.V. des composés B, B_{1q} et B_{2q}

J = >CO 6,6'

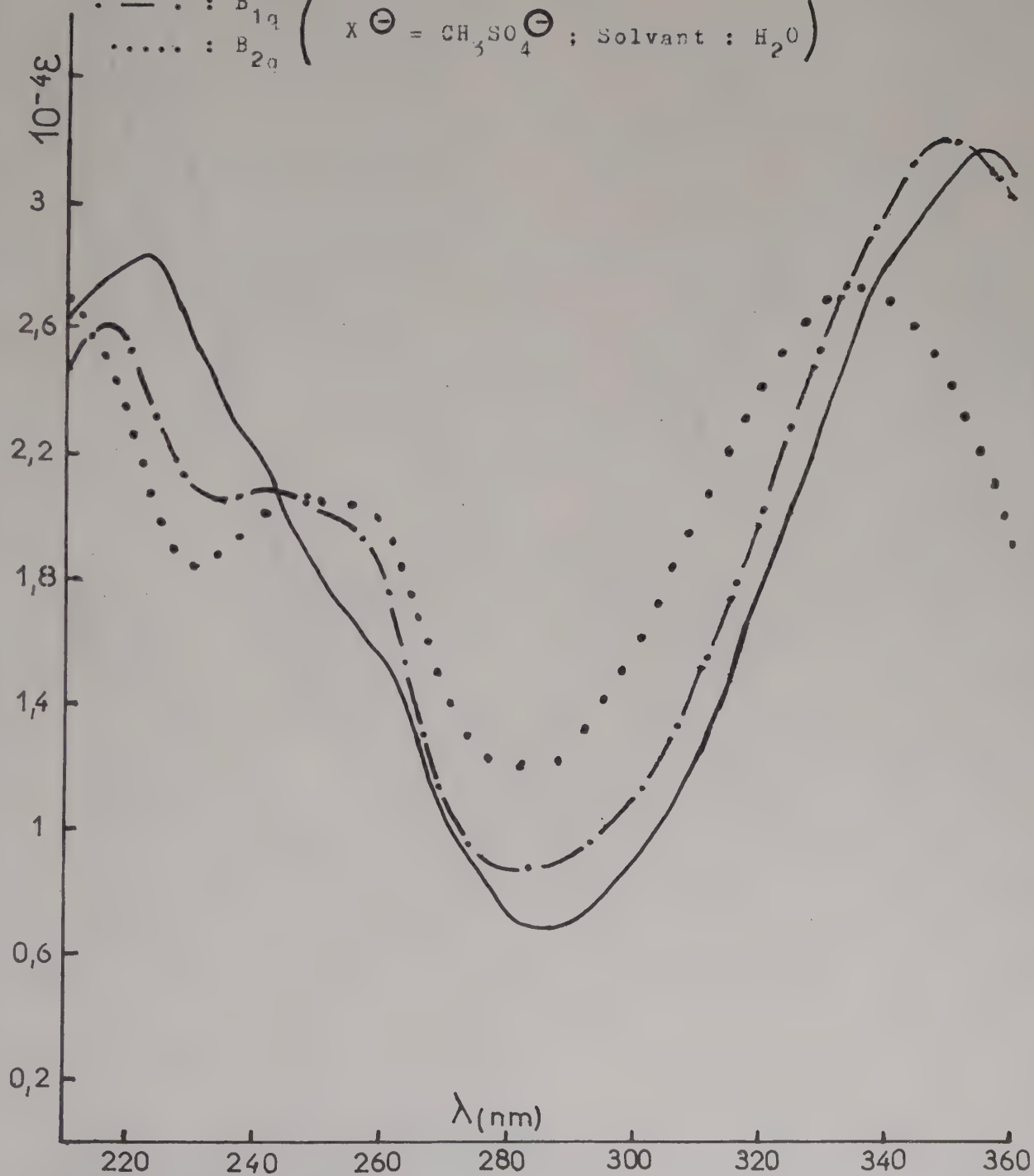


Absorption U.V. des composés B, B_{1q} et B_{2q}



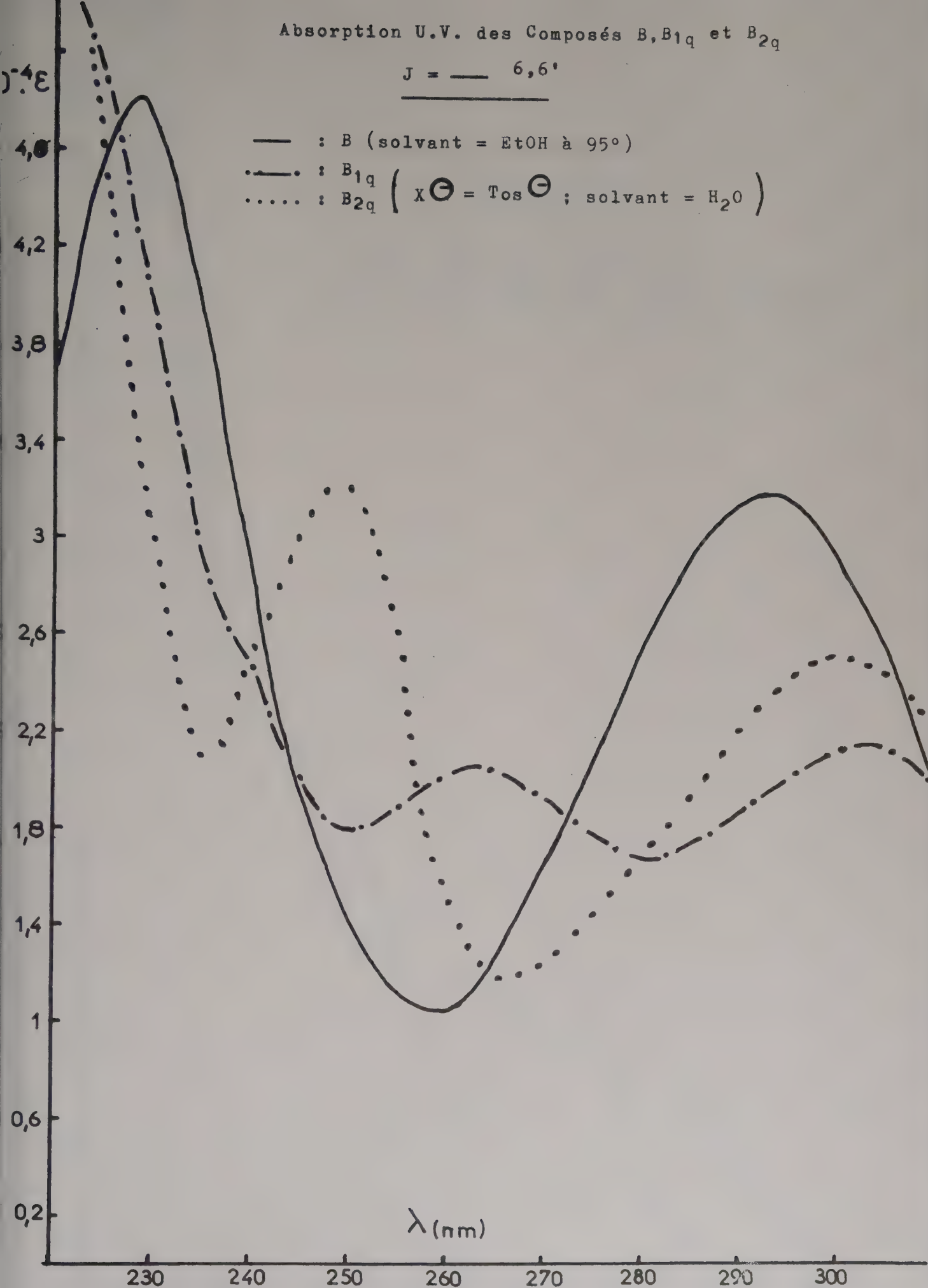
— B (solvant : EtOH à 95°)

· · · · · B_{1q} (X[⊖] = CH₃SO₄[⊖] ; Solvant : H₂O)
 B_{2q}



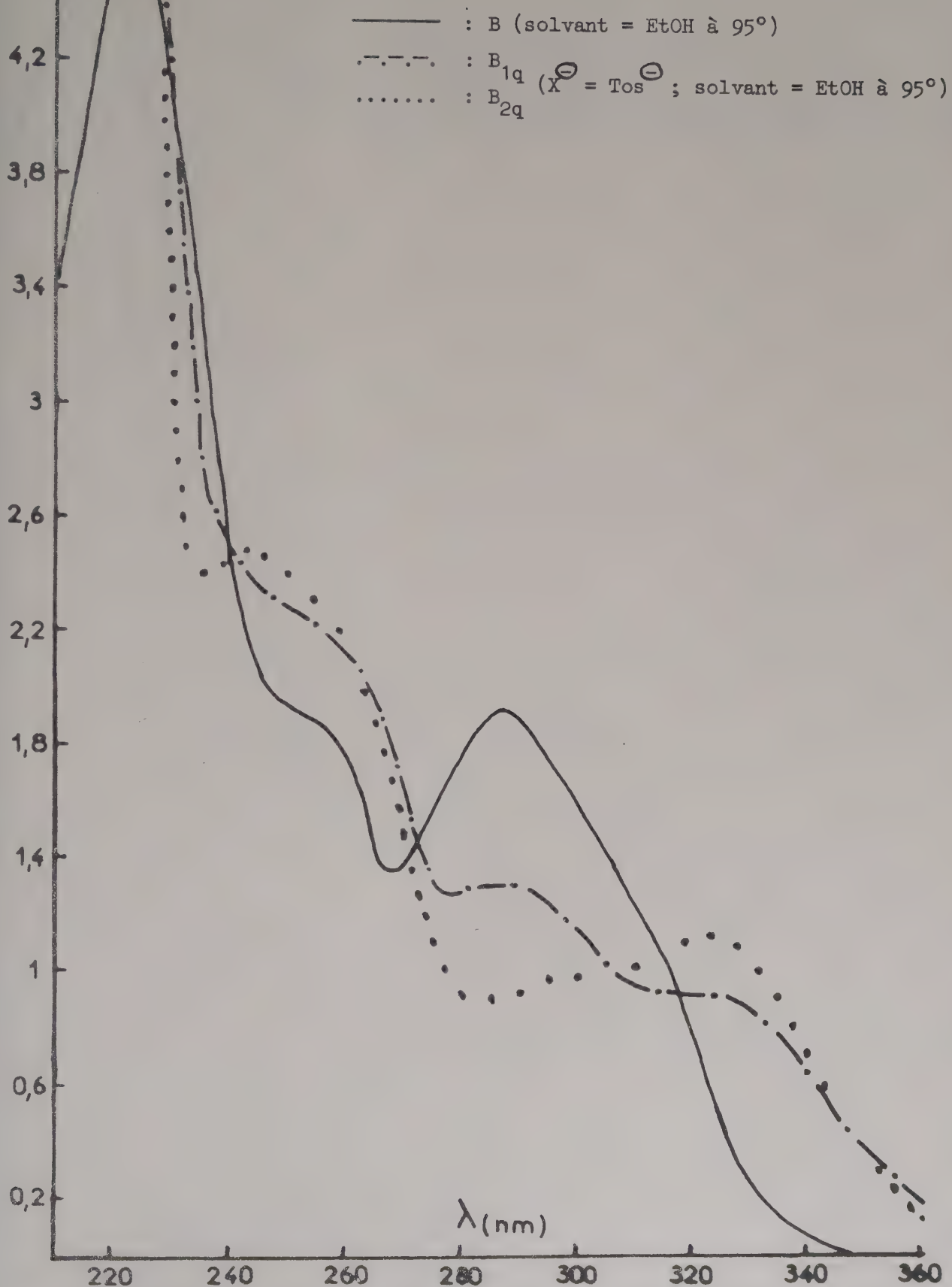
Absorption U.V. des Composés B, B_{1q} et B_{2q}

J = — 6,6'



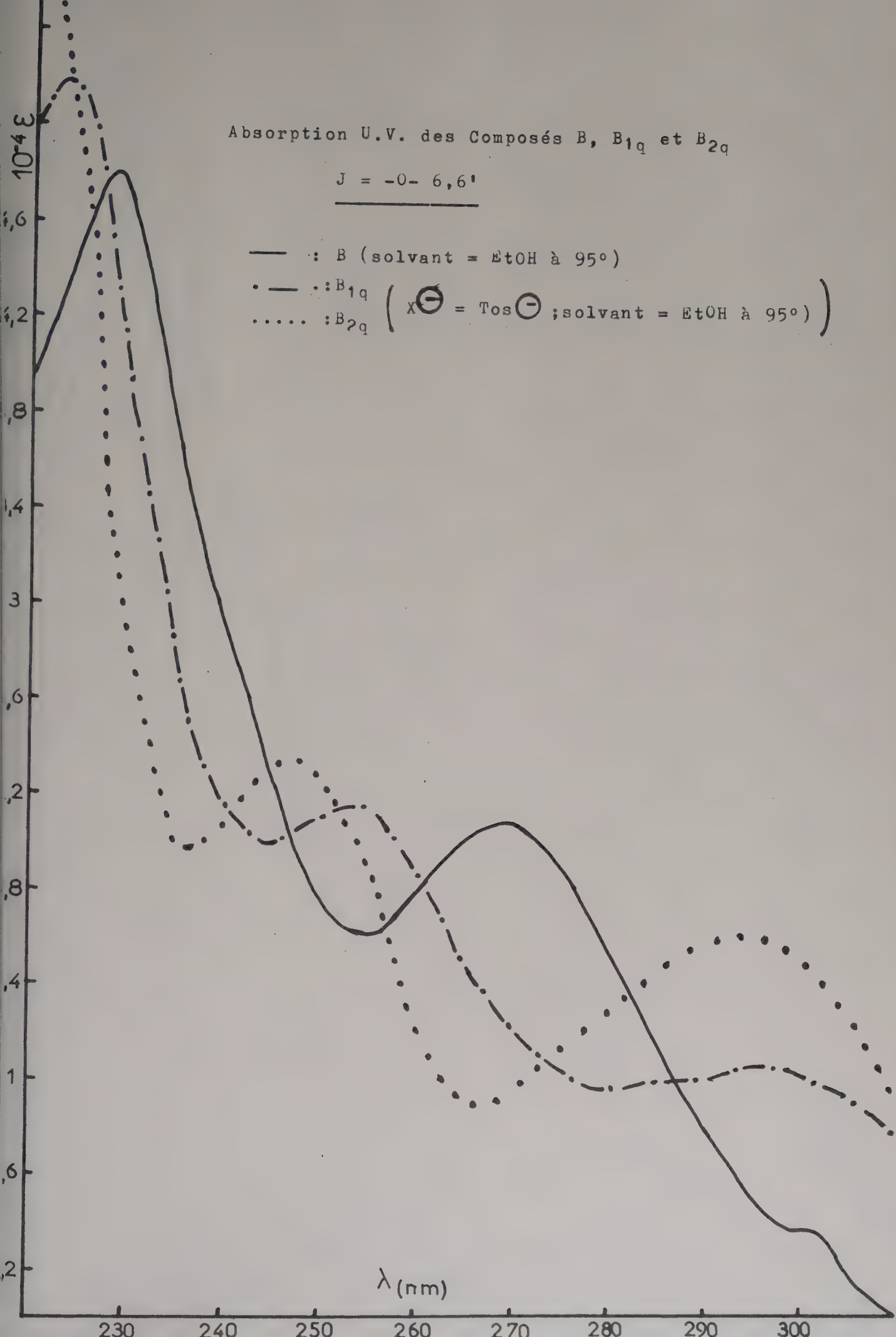
Absorption U.V. des composés B, B_{1q} et B_{2q}

$$\underline{J = -S - 6,6'}$$

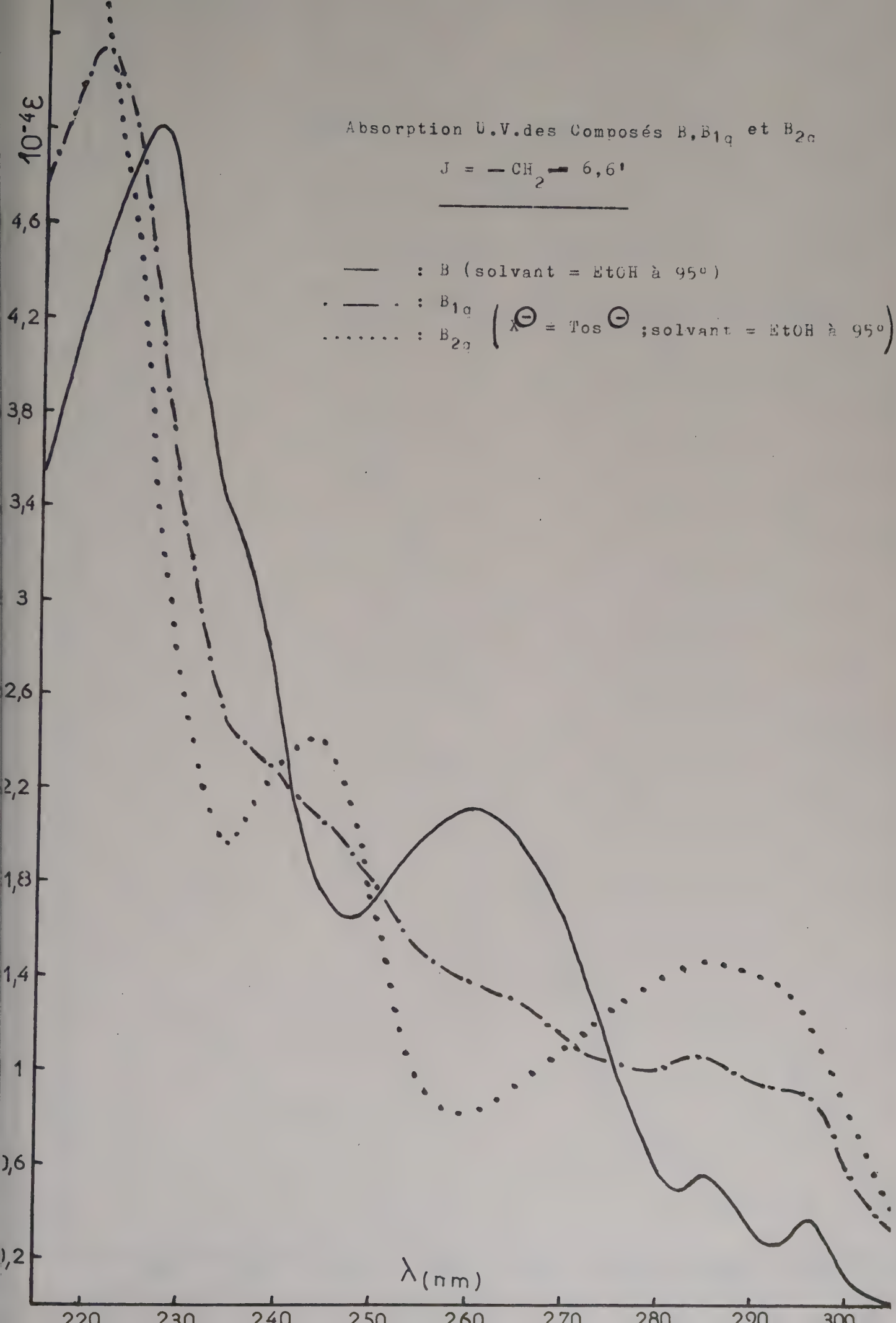
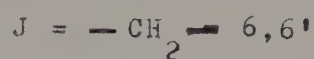


Absorption U.V. des Composés B, B_{1q} et B_{2q}

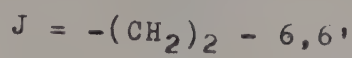
J = -O- 6,6'



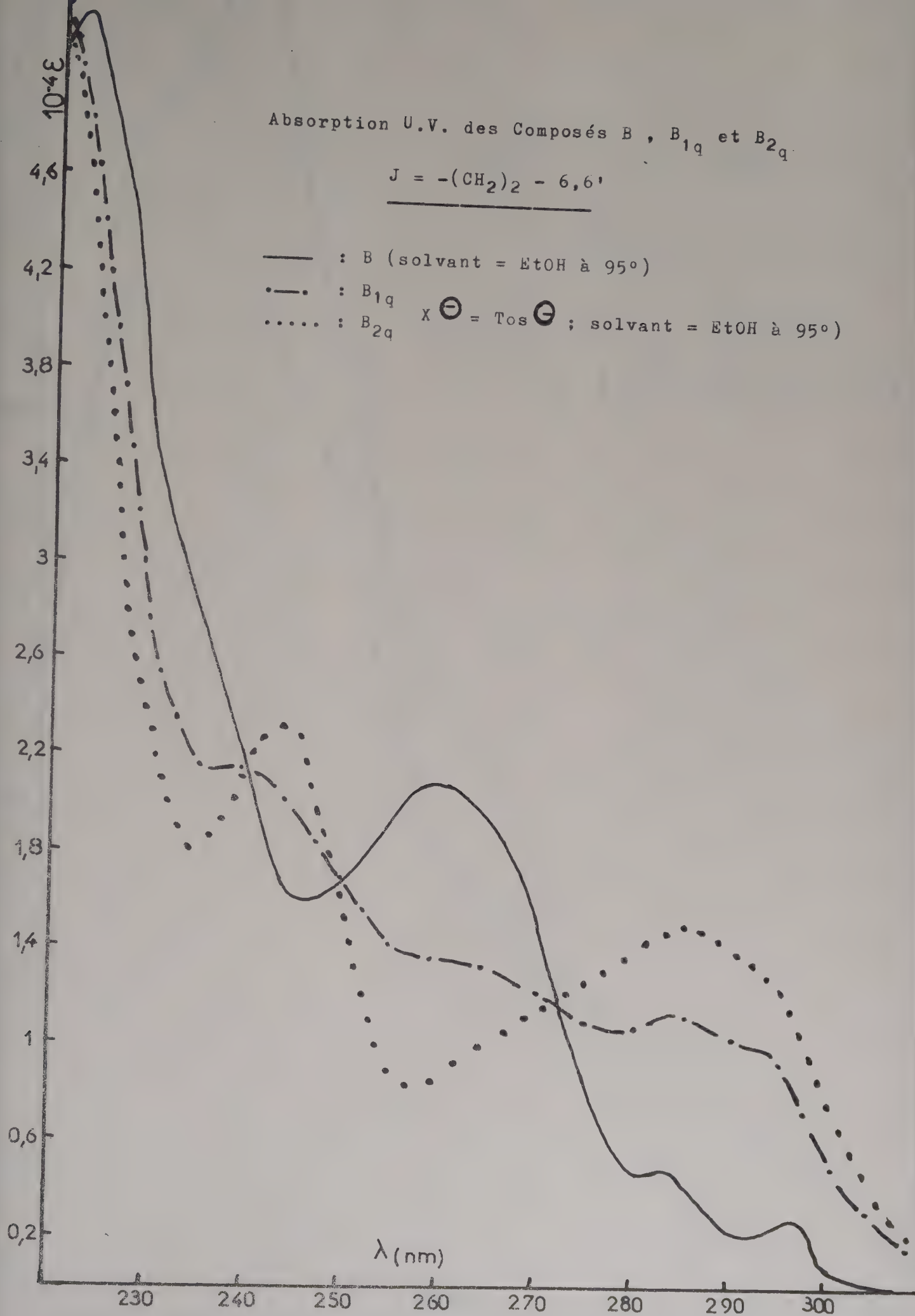
Absorption U.V. des Composés B, B_{1q} et B_{2q}

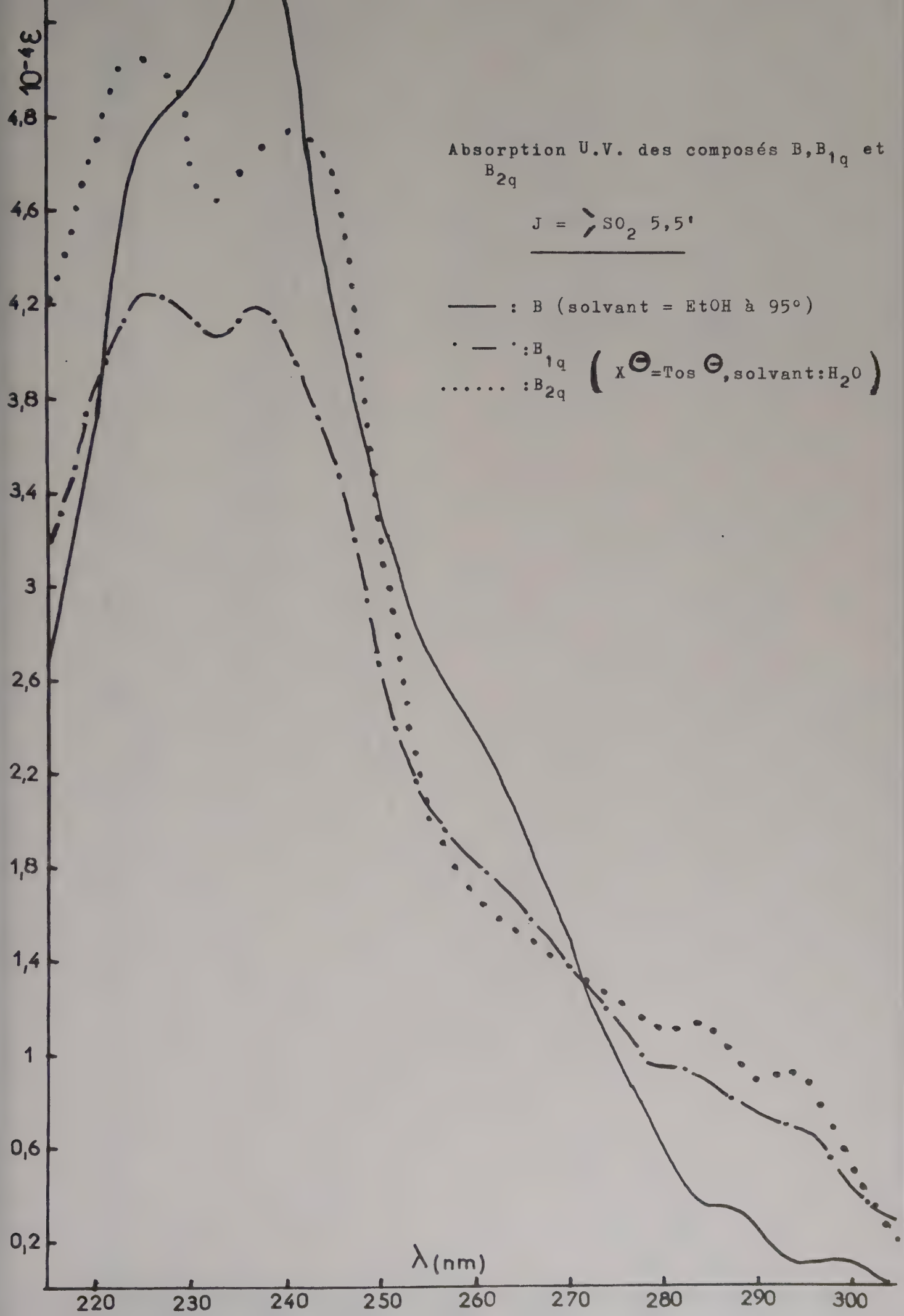


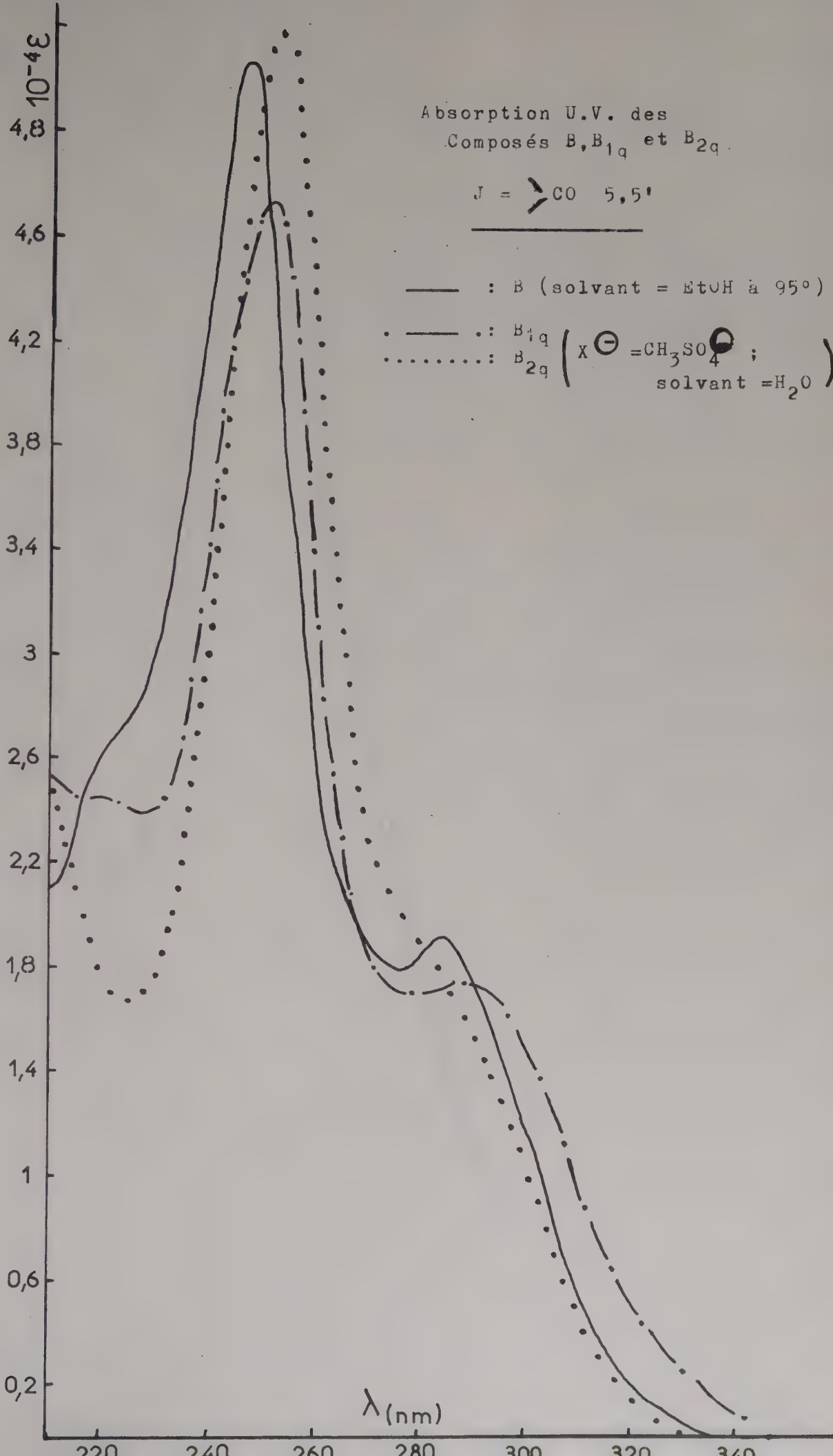
Absorption U.V. des Composés B , B_{1q} et B_{2q}



- : B (solvant = EtOH à 95°)
 -.- : B_{1q} X $\ominus$ = Tos $\ominus$; solvant = EtOH à 95°)
 : B_{2q}







$10^4 \cdot \epsilon$

Absorption U.V. des
Composés B, B_{1q} et B_{2q}

J = — 5,5'

— : B (solvant = EtOH à 95°)

•—• B_{1q} (X[⊖] = CH₃SC₄[⊖] ;
..... B_{2q} (Solvant = H₂O)

5

4,6

4,2

3,8

3,4

3

2,6

2,2

1,8

1,4

1

0,6

0,2

λ (nm)

220

240

260

280

300

320

340

III - ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

La R.M.N. protonique nous a permis de confirmer la structure des dibenzothiazoles préparés et de contrôler rapidement la nature mono ou bis des sels quaternaires obtenus lors des essais d'alcoylation. La variation du déplacement chimique des protons thiazoliques dans le passage $B \longrightarrow B_{1q} \longrightarrow B_{2q}$ met en évidence des effets particuliers dans certains composés.

Nous ne ferons cette étude que pour les composés pontés en 6,6' : la grande diversité des jonctions permet d'affirmer avec moins d'ambiguïté le comportement particulier de certains éléments de la famille homogène considérée.

III.1 - Etude des bases-6,6' :

Les spectres ont été enregistrés à partir de solutions, dans le deutérochloroforme avec le T.M.S. comme référence interne.

III.1.a - Protons thiazoliques

Les déplacements chimiques des protons des groupes méthyle en 2 et 2' ont été extrapolés à dilution infinie à partir de solutions à environ 100,50 et 25 mg/cm³.

Le démasquage des protons diminue (Tableau VI) suivant la séquence : $-N=N-$, >C=O , $—$, $(\text{>SO}_2, -S-)$, $\text{>C(CH}_3)_2$, $(-O-, -CH_2-, -(CH_2)_2)$. Plusieurs auteurs ont mis en évidence dans la série des méthyl-2 benzothiazoles substitués sur le noyau benzénique (modèles m) une relation linéaire empirique entre les déplacements chimiques des groupes méthyle en 2 d'une part et d'autre part les constantes de Hammett des substituants (⁵⁹), les vitesses de méthoxy-déchloration de chloro-2 benzothiazoles identiquement substitués (⁶⁰), ou la charge calculée des carbones-2 (³⁴).

- A titre de comparaison avec les dibenzothiazoles, nous avons mesuré les déplacements chimiques à dilution infinie de quelques modèles simples (m). Les résultats obtenus sont figurés dans le Tableau VI ainsi que quelques autres valeurs empruntées à la littérature (⁵⁹). Le déblindage des protons H₂ diminue suivant la séquence de substitution :

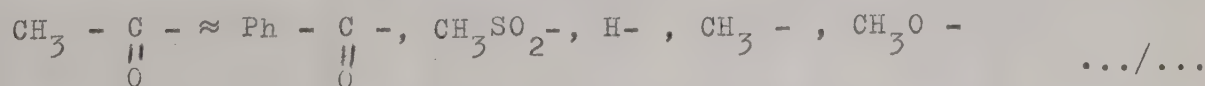
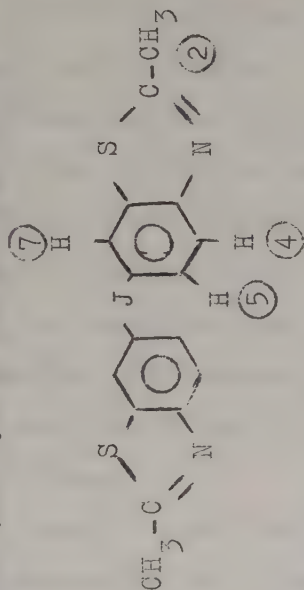


Tableau VI

Spectrométrie de R.M.N. des bis-(méthyl-2 benzothiazoles)-6,6' (solvant=CDCl₃)

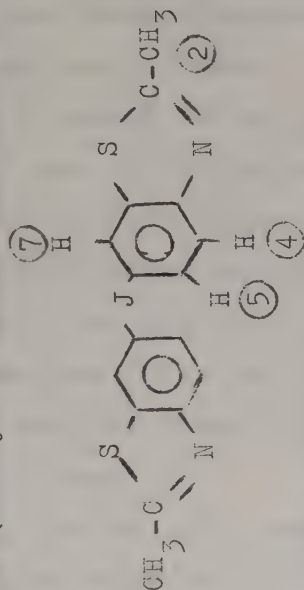


- J -	$\delta(H_2)$ p.p.m.		$\delta(H_4)$ p.p.m.	$\delta(H_5)$ p.p.m.	$\delta(H_7)$ p.p.m.	J(4-5) c.p.s.	J(4-7) c.p.s.	J(5-7) c.p.s.	$\delta(H_J)$ p.p.m.
	B	modèle m							
$\searrow$ SO ₂	2,83	2,87	7,90	7,90	8,40	H ₄ $\equiv$ H ₅	1,2	1,2	
$\searrow$ C=O	2,88	2,88	7,93	7,82	8,22	9	0,6	1,5	
-N=N-	2,90		8,06	8,06	8,40	H ₄ $\equiv$ H ₅	0,9	1,6	
	2,86	2,80*	8,00	7,67	8,00	8,1	0,5	1,7	
-S-	2,83		7,87	7,41	7,78	8,2	0,4	1,9	
-O-	2,78	2,78*	7,77	7,05	7,29	8,6	$\approx$ 0	2,4	
-CH ₂ -	2,78	2,79*	7,73	7,16	7,47	8,2	0,6	1,7	4,11
-(CH ₂) ₂ -	2,78		7,85	7,22	7,57	8,3	0,4	1,3	3,07
$\searrow$ C(CH ₃) ₂	2,82		7,83	7,28	7,73	8,4	0,4	1,9	1,79

* d'après G. DI MODICA et coll. (59)

Tableau VI

Spectrométrie de R.M.N. des bis-(méthyl-2 benzothiazoles)-6,6' (solvant=CDCl₃)



- J -	$\delta(H_2)$ p.p.m.		$\delta(H_4)$ p.p.m.	$\delta(H_5)$ p.p.m.	$\delta(H_7)$ p.p.m.	J(4-5) c.p.s.	J(4-7) c.p.s.	J(5-7) c.p.s.	$\delta(H_J)$ p.p.m.
	B	modèle m							
> SO ₂	2,83	2,87	7,90	7,90	8,40	H ₄ $\equiv$ H ₅	1,2	1,2	
> C=O	2,88	2,88	7,93	7,82	8,22	9	0,6	1,5	
-N=N-	2,90		8,06	8,06	8,40	H ₄ $\equiv$ H ₅	0,9	1,6	
-	2,86	2,80*	8,00	7,67	8,00	8,1	0,5	1,7	
-S-	2,83		7,87	7,41	7,78	8,2	0,4	1,9	
-O-	2,78	2,78*	7,77	7,05	7,29	8,6	$\approx$ 0	2,4	
-CH ₂ -	2,78	2,79*	7,73	7,16	7,47	8,2	0,6	1,7	4,11
-(CH ₂) ₂ -	2,78		7,85	7,22	7,57	8,3	0,4	1,3	3,07
> C(CH ₃) ₂	2,82		7,83	7,28	7,73	8,4	0,4	1,9	1,79

* d'après G. DI MODICA et coll. (59)

Les changements constatés en passant du modèle au dibenzothiazole correspondant peuvent résulter d'une variation de la charge du carbone 2 à cause d'effets électroniques intramoléculaires (effet inductif et de conjugaison), mais aussi provenir d'associations soluté-solvant différentes dans le dibenzothiazole par rapport au modèle. En effet, si l'extrapolation à dilution infinie minimise les interactions du type soluté-soluté, elle n'élimine pas les effets de solvant. E.J.VINCENT et coll. (⁶¹) ont montré l'extrême sensibilité des protons thiazoliques à la nature du milieu et parmi un nombre très varié de solvants étudiés (dont CDCl_3), seuls le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone se sont révélés relativement inactifs, sans doute à cause de leur moment dipolaire nul et de leur constante diélectrique et polarisabilité faibles. Une autre influence (qui n'existe pas dans les modèles m) est susceptible de s'exercer dans les systèmes dibenzothiazoliques : à cause de la proximité de deux noyaux aromatiques, le courant de cycle d'une moitié est susceptible d'influencer la moitié voisine, du moins la partie se trouvant dans son "cône d'influence". Un tel effet ne peut être apprécié qu'en étudiant les lignes d'isoblindage du modèle de JOHNSON et BOVEY (⁶²) et après avoir établi la conformation des systèmes dibenzothiazoliques en solution ou la libre rotation des cycles. L'exploitation du phénomène de courant de cycle a d'ailleurs permis (⁴⁴) de préciser les conformations privilégiées de composés du type Ph-J-Ph ortho substitués.

Il paraît donc difficile de rendre compte dans tous les cas des déplacements chimiques observés par la seule considération des effets électroniques intramoléculaires. Ainsi, si le déblindage observé pour les protons H_2 du dibenzothiazole $\text{J} = \text{SO}_2$ par rapport au modèle m correspondant peut être interprété par le partage de l'effet électroattracteur du groupement sulfone entre les deux fragments de la molécule (³⁸), l'analogie observée entre le dibenzothiazole $\text{J} = \text{C=O}$ et son modèle m peut résulter de compensations entre effets inter et intramoléculaires.

Cependant, de par leur conformation que nous supposons étirée comme dans le biphényle (⁵⁴) et l'azobenzène (⁵⁰), les dibenzothiazoles $\text{J} =$ liaison directe, $-\text{N}=\text{N}-$ ne donnent pas lieu aux influences extranucléaires des courants de cycle et l'effet de

.../...

solvant y est probablement - surtout pour J = liaison directe - très voisin de celui s'exerçant sur le méthyl-2 benzothiazole. Par rapport à ce dernier, le déblindage observé dans le dibenzothiazole J = liaison directe peut être interprété comme l'indice d'une conjugaison plus étendue se traduisant par un courant de cycle plus important. Il en est probablement de même du dibenzothiazole J = -N=N- pour lequel l'effet électro-attracteur propre de la jonction, inférieur à celui du groupement sulfone, n'explique pas à lui seul le déblindage important obtenu.

III.1.b. Protons aromatiques.

Certains auteurs (⁴⁵), comparant les déplacements chimiques des protons aromatiques dans une famille de benzothiazoles diversément substitués avec ceux de benzènes identiquement substitués n'ont pas décelé de variations importantes et ont conclu à la faiblesse des interactions entre le noyau benzénique et le cycle thiazole accolé, ce dernier agissant comme un substituant faiblement électro-attracteur (effet-I). Cependant, le déplacement chimique du proton en 2 du benzothiazole (9,23 ppm (⁴⁵)) peut être difficilement rapporté à celui de la Δ_2 -thiazoline (7,64 ppm (⁶¹)) et se rapproche davantage de celui du thiazole (8,73 ppm (⁶¹)). Pour expliquer l'écart subsistant entre le thiazole et le benzothiazole, on peut envisager dans ce dernier un courant de cycle commun provenant de la fusion du courant de cycle du thiazole (⁶¹) avec celui du benzène. La partie aromatique des bases B a été étudiée à des concentrations voisines de 25 ng/cm³. Le spectre est généralement du type AMX et s'interprète facilement au premier ordre. Cette analyse a permis de confirmer les structures proposées, à savoir la substitution aromatique du type 1,2,4. Les déplacements chimiques et les constantes de couplage sont rassemblés dans le tableau VI.

- On constate que pour l'ensemble de la série étudiée, on a : $\delta(H_5) < \delta(H_7)$. On peut rendre compte de cette différenciation par l'effet inductif -I du soufre thiazolique plus intense sur le site 7 par rapport à 5, mais des influences aussi variées et aussi mal connues que l'anisotropie de l'hétéroatome S et l'effet de champ de son doublet non partagé peuvent intervenir (⁶³).

.../...

- Le proton H_4 est en principe peu sensible à l'effet mésomère propre du substituant J et cela pourrait expliquer la stabilité relative de son déplacement chimique.

Le déblindage général des protons aromatiques décroît suivant la séquence:

$-N = N-$, $>SO_2$, $>C=O$, $---$, $-S-$, $>C(CH_3)_2$, $-CH_2-$, $-O-$
 Cette classification correspond dans sa tendance générale aux effets attrapeurs, puis donneurs des substituants J.

III.2 - Etude des sels quaternaires-6,6'

III.2.a- Protons thiazoliques.

Une première étude a été faite dans l'eau lourde avec la D.S.S. comme référence interne. La partie thiazolique des cations B_{2q} ($R=CH_3$; $X^{\ominus} = CH_3SO_3^{\ominus}$ ou $Tos^{\ominus}$) se manifeste par 2 pics nettement distincts correspondant aux protons H_{2b} des groupes méthyles en 2 et H_{3b} des protons $\begin{array}{c} + \\ N \\ | \\ CH_3 \end{array}$ (voir nomenclature jointe au tableau VII).

Les protons H_{2b} , facilement repérables parce qu'ils subissent une deutération rapide, se distribuent autour de 3,15 ppm et les protons H_{3b} sont situés au voisinage de 4,25 ppm. Les mono cations B_{1q} présentent, en plus des pics H_{2m} et H_{3m} précédents, un pic $H_{2'm}$ relatif au groupement méthyle côté base. Quant aux groupements méthyles des anions tosylate et méthylsulfate, ils apparaissent presque invariablement, respectivement à 2,20 et 3,70 ppm.

On observe aussi à environ 4,85 ppm le pic HDO résultant de l'échange avec le solvant. Du fait de l'importance de cet échange qui est extrêmement rapide et parfois total quelques minutes après la préparation de l'échantillon, nous avons préféré l'étude dans l'eau distillée. Les protons thiazoliques (et benzéniques) apparaissent en dehors de la zone d'absorption de l'eau et peuvent être attribués dans tous les cas sans équivoque.

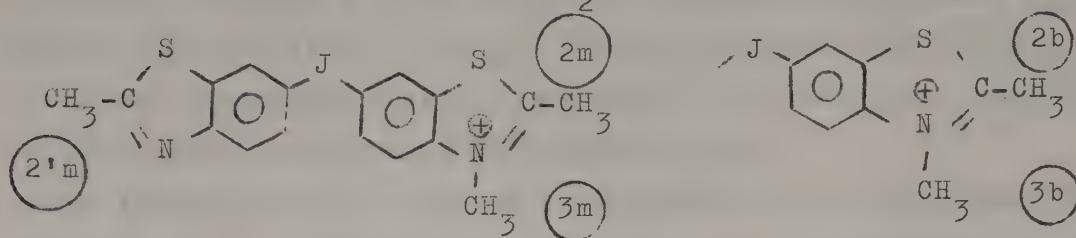
Les spectres ont été enregistrés à partir de solutions de concentration voisine de 10 mg/cm³. Les résultats concernant la partie thiazolique des cations B_{1q} et B_{2q} sont rassemblés dans le tableau VII

- Le déblindage, important par rapport à la base, des protons H_2 est une manifestation de leur mobilité accrue. Le déplacement chimique

.../...

Tableau VII

Spectrométrie de R.M.N. des sels quaternaires pontés en 6,6'
(solvant: H₂O)



-J-	Anion	$\delta(H_{2'm})$ p.p.m.	$\delta(H_{2m})$ p.p.m.	$\delta(H_{3m})$ p.p.m.	$\delta(H_{2b})$ p.p.m.	$\delta(H_{3b})$ p.p.m.
$\diagup SO_2 \diagdown$	Tos ⁻	2,84	3,22	4,26	3,19	4,22
$\diagup C=O \diagdown$	Tos ⁻	2,82	3,22	4,29	3,21	4,29
-N=N-	CH ₃ SO ₄ ⁻	2,63	3,02	4,00	3,22	4,32
—	CH ₃ SO ₄ ⁻	2,74	3,01	3,99	3,22	4,33
—	Tos ⁻	2,72	3,00	3,96	3,19	4,27
-S-	Tos ⁻	2,78	3,11	4,14	3,12	4,20
-O-	Tos ⁻	2,79	3,10	4,18	3,11	4,21
-CH ₂ -	Tos ⁻	2,70	3,06	4,06	3,10	4,17

$\delta(H_2)$ dépendant de la charge du carbone-2 (34) peut servir à prévoir l'aptitude de l'hétérocycloammonium à subir les réactions de solvolysse précédemment décrites et d'une manière générale toutes les réactions dont l'étape initiale est une attaque nucléophile du carbone-2 ou de son substituant exocyclique CH_3 . .

- Dans les cations B_{1q} et B_{2q} , le blindage des protons H_2 croît en passant des jonctions >SO_2 , >C=O aux liens $-S-$, $-O-$, $-CH_2-$, ce qui est compatible avec les effets électroniques respectivement attracteur et donneurs de ces substituants.

Il est intéressant de suivre la variation du déplacement chimique du proton H_2 (et éventuellement H_3) dans le passage $B \longrightarrow B_{1q} \longrightarrow B_{2q}$:

Comparaison $B-B_{1q}$ = quantitativement, le déplacement chimique du proton $H_{2'm}$ du mono-sel ne se prête pas à la comparaison avec celui de son homologue H_2 dans la base, car les solvants d'étude des deux espèces B et B_{1q} sont différents. Les propriétés de solubilité particulières des mono méthyl tosylates $J = -O-$ et $-S-$ nous ont cependant permis de les étudier dans le chloroforme. Les résultats concernant la partie non aromatique sont groupés ci-dessous :

-J-	Base	M O N O S E L			
	$\delta(H_2)$ p.p.m.	$\delta(H_{2,m})$ p.p.m.	$\delta(H_{2m})$ p.p.m.	$\delta(H_{3m})$ p.p.m.	
-O-	2,78	2,85	3,29	4,42	
-S-	2,83	2,88	3,27	4,36	

En plus du démasquage ($\approx 0,5$ p.p.m.) des protons H_{2m} dû à l'influence de l'azote quaternaire, on remarque aussi le déblindage des protons $H_{2'm}$ par rapport à H_2 , ce qui laisse supposer que, dans les mono-sels à l'état fondamental, l'effet donneur des substituants $-O-$ et $-S-$ ne s'exerce pas sur la moitié méthyl-2 benzothiazole. Dans tous les autres cas de jonction, on ne peut faire que des comparaisons qualitatives: on observe en particulier que pour les liens azoïque et direct ($J = -N=N-$, $---$), les déplacements chimiques

.../...

des protons $H_{2'm}$ occupent au sein de la série B_{1q} une position qui est pratiquement l'inverse de celle des protons H_2 au sein de la série B. Ce résultat paraît surprenant car, à priori, on pourrait envisager dans les molécules B_{1q} correspondantes un afflux électronique de la moitié non alcoylée vers le fragment sel quaternaire; ce transfert devrait se manifester par un déblindage du proton $H_{2'm}$, ce qu'on n'observe pas. On peut néanmoins justifier ce résultat en supposant que la baisse de densité électronique sur la moitié base s'accompagne d'un moindre effet du courant de cycle.

- Comparaison B_{1q} - B_{2q} : cette comparaison distingue aussi très nettement les composés comportant les liens $J = -N=N-$, liaison directe : pour ces jonctions, les déplacements chimiques des protons H_{2m} et H_{3m} du mono-sel sont les plus faibles au sein de la série B_{1q} alors que le résultat inverse s'observe pour les analogues H_{2b} et H_{3b} dans les sels B_{2q} . Les variations $\delta(H_{2b}) - \delta(H_{2m})$ et $\delta(H_{3b}) - \delta(H_{3m})$ les plus importantes sont ainsi le fait des jonctions $J = -N=N-$, liaison directe, dont le comportement singulier situe aussi les points correspondants nettement en dehors de la première bissectrice dans le graphique (fig. 3) $\delta(H_{2b}) = \text{vs}[\delta(H_{2m})]$

III.2.b.-Protons benzéniques

Pour des raisons de simplification évidentes, les spectres ont été enregistrés à partir des cations $B_{2q}(R=CH_3)$ associés uniquement à l'anion méthyl sulfate (concentration voisine de 50 mg/cm³).

La partie aromatique a été interprétée, soit simplement au premier ordre (type AMX: $J = -O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $>C(CH_3)_2$ ou A_2X : $J = >C=O$) soit au second ordre (type ABX: $J = -N=N-$, $-$, $>SO_2$).

Dans ce dernier cas, le calcul des déplacements chimiques et des constantes de couplage se fait selon les méthodes classiques (⁶⁴); Les résultats sont rassemblés dans le tableau VIII. On retrouve, comme pour les bases, la stabilité relative du proton H_{4b} et l'inégalité $\delta(H_{5b}) < \delta(H_{7b})$.

.../...

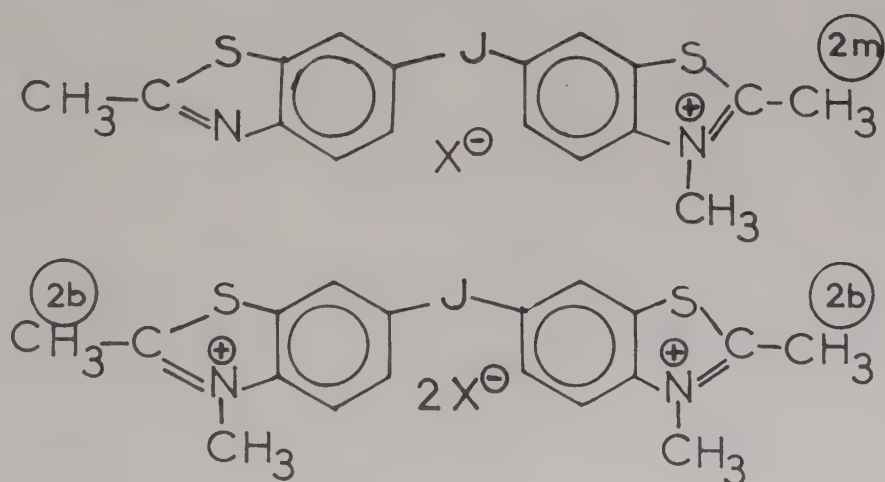
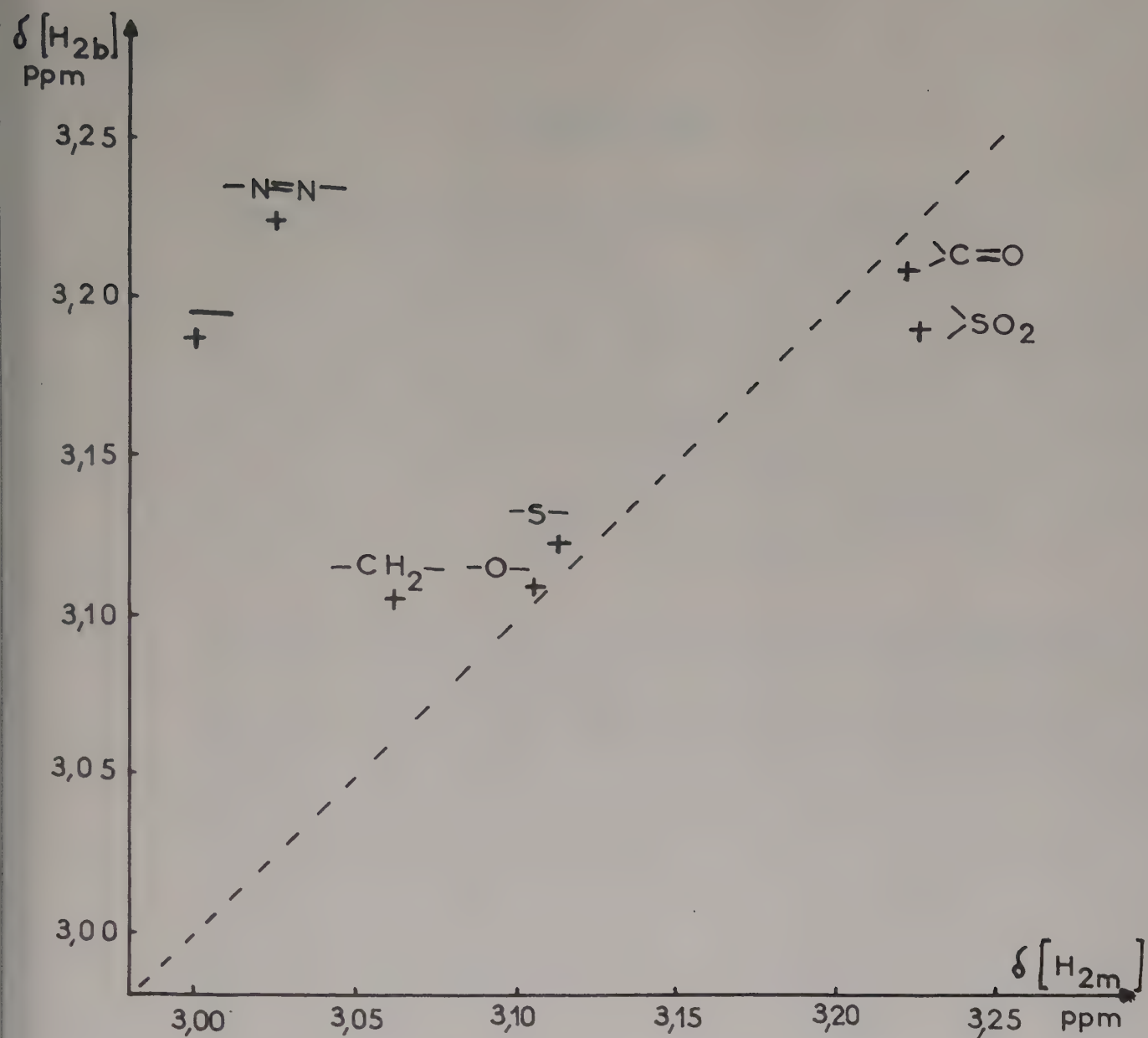
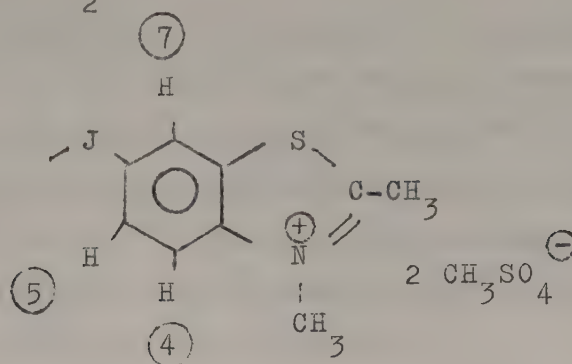


FIG.3 : COMPARAISON DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES
DES PROTONS H_{2m} ET H_{2b}

Tableau VIII

Spectrométrie de R.M.N. des sels B_{2q} pontés en 6,6'

(solvant: H_2O)



-J-	$\delta(H_4)$ p.p.m.	$\delta(H_5)$ p.p.m.	$\delta(H_7)$ p.p.m.	J(4-5) c.p.s.	J(4-7) c.p.s.	J(5-7) c.p.s.
$>SO_2$	8,26	8,30	8,84	9,2	1,2	4,2
$>C=O$	8,20	8,20	8,53	$H_4 \equiv H_5$	≈ 0	1,7
-N=N-	7,98	8,04	8,35	9	1,7	3,1
-	8,26	8,22	8,50	9	0,5	4,2
-S-	7,98	7,76	8,05	9,2	≈ 0	1,8
-O-	8,05	7,57	7,75	9,1	≈ 0	2,4
-CH ₂ -	7,99	7,76	8,01	8,6	0,5	1,7
$>C(CH_3)_2$	7,92	7,65	8,13	9,2	≈ 0	1,8

C O N C L U S I O N

La spectrométrie de R.M.N. a confirmé la structure des di-benzothiazoles-6,6' et des sels quaternaires correspondants. L'étude que nous avons faite a mis en évidence le comportement original dans le cadre de la série étudiée des composés pontés en 6 directement ($J = \text{---}$) ou par le lien azoïque ($J = \text{---N=N---}$), en rapport sans doute avec une délocalisation électronique plus importante au sein de ces molécules.

- On peut attendre d'une étude approfondie, notamment des protons benzéniques, qu'elle précise les réarrangements électroniques dans le passage $B \longrightarrow B_{1q} \longrightarrow B_{2q}$. En effet, la R.M.N. protonique a déjà permis l'étude de la conjugaison dans certains systèmes Ar-J-Ar simples (⁵⁷) moyennant l'hypothèse implicite d'une relation linéaire entre les déplacements chimiques des protons aromatiques et les charges des carbones porteurs. Dans le cas des composés hétérocycliques, la situation paraît moins simple car E.VINCENT et coll. (⁶³) ont montré qu'une telle corrélation n'est possible qu'en tenant compte des perturbations apportées au niveau des protons par le courant de cycle, l'anisotropie des hétéroatomes et groupes substituants, l'effet de champ des doublets non partagés et l'effet de solvant.

CHAPITRE IV

SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE COMPOSÉS POLYMÉTHINIQUES CATIONIQUES DÉRIVÉS DES DIBENZOTHAZOLES.

Les sels d'ammonium quaternaires des bases hétérocycliques azotées servent de matières premières dans la synthèse de colorants polyméthiniques dont certains sont utilisés industriellement comme sensibilisateurs des émulsions photographiques ⁽²¹⁾).

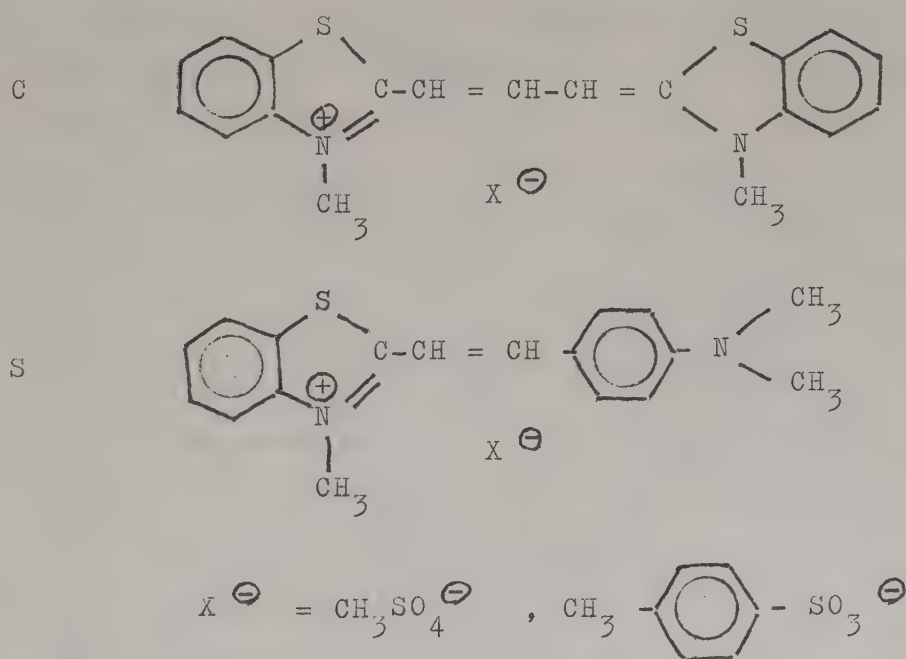
La disposition d'une série diversifiée de sels B_{2q} incite à les polycondenser avec les analogues bifonctionnels des réactifs utilisés dans la synthèse de colorants polyméthiniques simples. Mais avant d'aborder l'exécution de ce projet, il convenait d'étudier préalablement la condensation bilatérale des sels B_{2q} avec certains réactifs monofonctionnels classiques. Les molécules ainsi préparées constituent des modèles de comparaison pour les polycondensats futurs et permettent aussi de préjuger de la solubilité de ces derniers. De même la confrontation des propriétés d'absorption dans le visible, des colorants à double chromophore issus de B_{2q} avec celles des analogues provenant de B_{1q} et des modèles simples m⁺ ou n⁺, permet d'apprécier la délocalisation électronique au sein des constructions macromoléculaires envisagées, et, d'une manière générale, de préciser l'aptitude des atomes et groupements atomiques J à coupler deux chromophores.

En effet, les colorants polyméthiniques et en particulier les cyanines, présentent dans le visible une absorption souvent unique, intense et dont le maximum est localisable avec précision. La position de cette bande est caractéristique de la délocalisation

.../...

électronique au sein de la molécule et, en l'absence d'effets stériques et de phénomènes particuliers d'agrégation, toute augmentation de dimension du système conjugué s'accompagne d'un approfondissement de la couleur, c'est-à-dire d'un déplacement bathochrome de l'absorption. L'application de cette corrélation couleur-étendue du système conjugué aux dicyanines provenant des sels B_{2q} est susceptible de mettre en évidence de manière simple et précise l'aptitude relative de J à coupler deux chromophores.

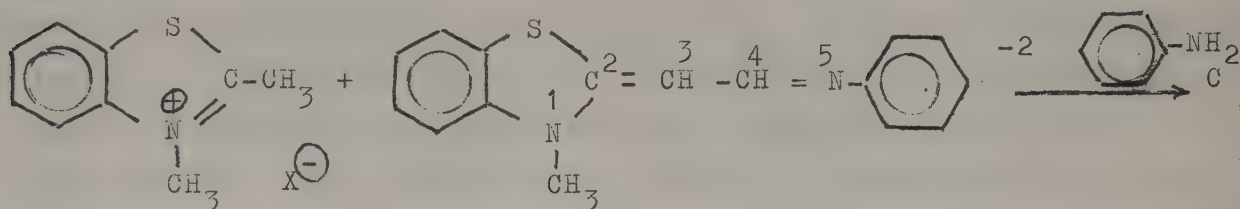
Parmi de nombreuses possibilités, deux familles de produits ont retenu notre attention, à cause de la mise en oeuvre relativement simple de leur synthèse: les cyanines triméthyniques ou thia-carbocyanines (C) et les composés styryliques (S) dont les représentants les plus simples sont les suivants, issus du cation diméthyl-2,3 benzothiazolium:



.../...

I - 1. COMPOSES C.

Il existe de nombreuses préparations pour la thiacyanine C (²¹); en particulier, on peut faire agir le sel quaternaire BT $\oplus$ sur une anilino vinyl benzothiazoline selon le schéma:



La réaction s'effectue au mieux dans un mélange acide acétique-anhydride acétique à 80°C. L'application aux sels B_{1q} et B_{2q} conduit aux cyanines C_{1q} et C_{2q} avec des rendements de l'ordre de 70% et 50% respectivement.

Cette synthèse pourrait s'apparenter à la réaction générale de coupure des composés polyméthiniques par les sels quaternaires, étudiée par J. METZGER et coll. (⁶⁵). D'après les règles élaborées dans cette dernière étude, les sites réactifs du composé anilino vinylique sont les carbones 2 et 4, ce qui laisse envisager la formation de monométhinecyanine et expliquerait les rendements moyens observés. De plus, la triméthinecyanine C_{1q} ou C_{2q} obtenue, quand elle ne s'élimine pas du milieu réactionnel par précipitation, est susceptible de subir une réaction de coupure identique (⁶⁵), conduisant aussi à la monométhine cyanine. C'est pourquoi nous avons généralement utilisé un excès de dérivé anilino vinylique.

Les composés C obtenus surtout C_{2q}-6,6' (J = -N=N-, —, >SO₂, >C=O) ne sont pas toujours cristallisables dans les solvants usuels de ces espèces (alcools, nitrométhane, acide acétique) et dans la plupart des cas nous avons été réduit à les purifier par des lavages répétés au méthanol bouillant et éventuellement au nitrométhane. Ces opérations de purification sont poursuivies jusqu'à élimination totale des impuretés contenues dans le précipité réactionnel: il s'agit en particulier pour les composés C_{2q} de la monotriméthinecyanine qui résulte

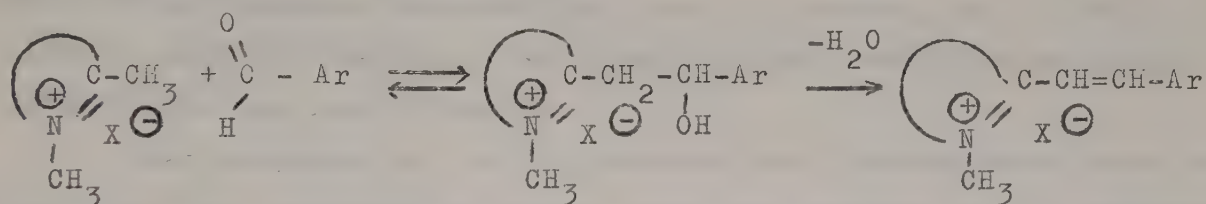
.../...

de la condensation monolatérale du sel bis et dont la disparition progressive peut être aisément suivie par des examens spectroscopiques dans le visible.

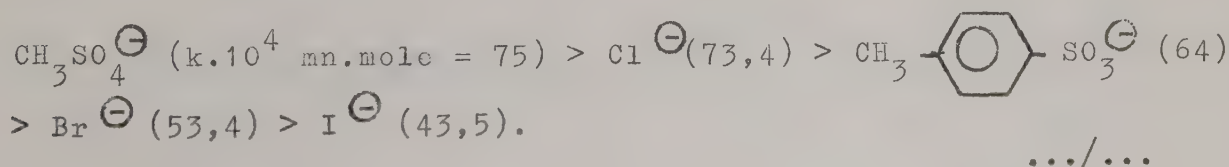
41 - 2 - SYNTHÈSE DES COMPOSÉS S.

Les dérivés monostyryliques (S_{1q}) et distyryliques (S_{2q}) ont été préparés par condensation des sels B_{1q} et B_{2q} avec le p.diméthylaminobenzaldéhyde. L'opération effectuée à l'ébullition de l'éthanol conduit avec des rendements quantitatifs aux dérivés S recherchés.

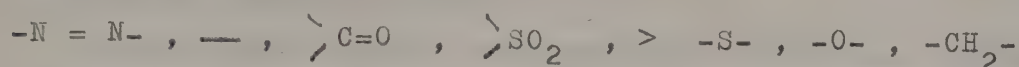
La condensation des aldéhydes avec les sels quaternaires des bases hétérocycliques est connue depuis longtemps (²¹). W.H.MILLS et R.RAPER qui opéraient en présence de pipéridine font intervenir la "base méthylène" du sel quaternaire (⁶⁶). Le mécanisme qui prévaut actuellement (⁶⁷) est celui d'une addition suivie de déshydratation (réaction de type Knoevenagel).



Les carbinols intermédiaires ont été parfois isolés (⁶⁷). Des mesures cinétiques ont permis d'établir que la condensation était du second ordre, ce qui confirme que l'étape bimoléculaire de l'addition est la plus lente (⁶⁷). Etudiant la condensation d'une série de tosylates d'hétérocycloammoniums avec le p.diméthylaminobenzaldéhyde dans l'éthanol à 50°C, P.MASTAGLI (⁶⁷) a trouvé pour les constantes de vitesse ($k = 64.10^{-4} \text{ mn}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ pour le cation BT⁺) une variation décroissant avec la "basicité" selon L.G.S.BROOKER (⁶⁸) des bases hétérocycliques. Il semblerait aussi (⁶⁷) que l'anion associé ait une influence sur la cinétique de la réaction: pour les sels diméthyl-2,3 benzothiazolium, la réactivité diminue de l'anion méthyl sulfate à l'iodure :



Pour les sels B_{1q} et B_{2q}, les différences de substitution et de conjugaison, par leur effet sur la "basicité" de L.G.S. BROOKER (⁶⁸) laissent entrevoir des différences de réactivité au sein de la série. D'autre part, la R.M.N. des sels B_{2q-6,6'} a révélé une mobilité (déblindage) des protons H₂ décroissant dans l'ordre:



Seule une étude cinétique précise pourrait confirmer cette séquence, dans la mesure toutefois où des données relevées sur une molécule à l'état fondamental peuvent servir à prévoir son comportement réactionnel.

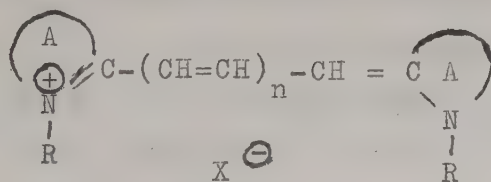
Utilisant les sels B_{2q} avec deux équivalents d'aldéhyde, nous sommes parvenu aux produits de condensation bilatérale dans tous les cas de jonction, sans difficulté, sinon une lenteur relative de la deuxième condensation pour J = -N=N- , - , >SO₂ , >C=O, probablement due à la précipitation partielle du produit de condensation monolatérale.

Les composés S_{1q} et S_{2q} obtenus sont généralement très solubles dans les solvants polaires comme les alcools et le nitrométhane. L'anion tosylate apporte un surcroît de solubilité par rapport à l'anion méthylsulfate.

II - PROPRIETES OPTIQUES DES COMPOSES C ET S.

II.1 - Généralités sur l'interprétation des spectres électroniques des cyanines.

II.1.a - Cyanines symétriques



C_{AA}

.../...

Les propriétés d'absorption dans le visible d'une cyanine symétrique C_{AA} peuvent être approchées en la considérant comme une chaîne polyméthinique (partie principale) perturbée par les effets de bout des noyaux A.

- La chaîne polyméthinique, rapportée aux homologues vinyliques supérieurs du cation formamidinium, a fait l'objet de très nombreuses études théoriques (⁶⁹).

Ces études qui ont consacré des noms comme H.KUHN (modèle métallique des colorants (^{69a})) et N.S.BAYLISS (^{69b}) ont retrouvé en particulier l'incrément optique de 100 nm observé expérimentalement quand on passe d'une chaîne n à son homologue supérieur (n + 1). M.J.S.DEWAR, utilisant la méthode dite de perturbation a énoncé des règles générales prévoyant les effets de substitution et de changements structuraux sur l'absorption (^{69c}). Récemment, A.Van DORMAËL (⁷⁰) a montré que la plupart des lacunes présentées par la théorie ancienne de la mésomérie vis-à-vis des résultats des calculs modernes peuvent être comblés si l'on considère, à côté des structures mésomères extrêmes, également les structures mésomères intermédiaires. Ses conclusions qui rejoignent celles de DEWAR correspondent dans leurs grandes lignes à la règle énoncée par Th.FÖRSTER en 1939(⁷¹): "L'absorption de la lumière est déplacée d'autant vers les grandes longueurs d'onde que la tendance est minime chez les atomes qui relient les groupements terminaux, porteurs principaux de la charge, à reprendre cette charge".

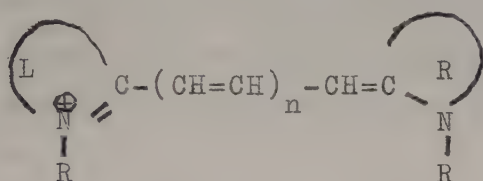
- Les travaux théoriques concernant les effets des noyaux terminaux sont en nombre très limité (⁷², ⁷³). Aussi les interprétations s'appuient-elles souvent sur la mésomérie. L.G.S. BROOKER (⁶⁸) a introduit une notion nouvelle de "basicité" qu'il définit pour un hétérocycle comme sa tendance à passer de la forme N^{III} non chargée à la forme N^{IV} .



.../...

Le plus haut degré de délocalisation des électrons mobiles dans un colorant polyméthinique cationique (donc les meilleures propriétés d'absorption dans le visible) est atteint dans le cas où les groupements terminaux présentent une basicité moyenne (⁷⁰). Quand l'hétérocycle terminal possède un système électronique polarisable, il y a possibilité de délocalisation de la charge au-delà de la chaîne polyméthinique: c'est ce que BROOKER a appelé "conjugaison extra-chromophorique" (⁷⁴).

II.1.b. Colorants dissymétriques.



Le maximum d'absorption λ d'un colorant dissymétrique C_{LR} peut être approché en faisant la moyenne arithmétique λ_I des maximums d'absorption des deux colorants symétriques C_{LL} et C_{RR} dont il est l'hybride (⁷²):

$$\lambda \approx \lambda_I = \frac{1}{2} (\lambda_{LL} + \lambda_{RR}) \quad I$$

La différence $\lambda_I - \lambda$ est appelée déviation. Une valeur forte de la déviation signifie que les deux structures mésomères limites du colorant n'ont pas le même poids dans la structure réelle: le colorant dissymétrique est dit non dégénéré. A partir de l'étude de divers colorants dissymétriques, BROOKER a donné une classification des hétérocycles selon l'amplitude des déviations qu'ils provoquent et a expliqué la séquence obtenue par leur "basicité" relative. J.R.PLATT (⁷²) a exprimé l'écart énergétique de "basicité" entre les noyaux terminaux L et R par la relation:

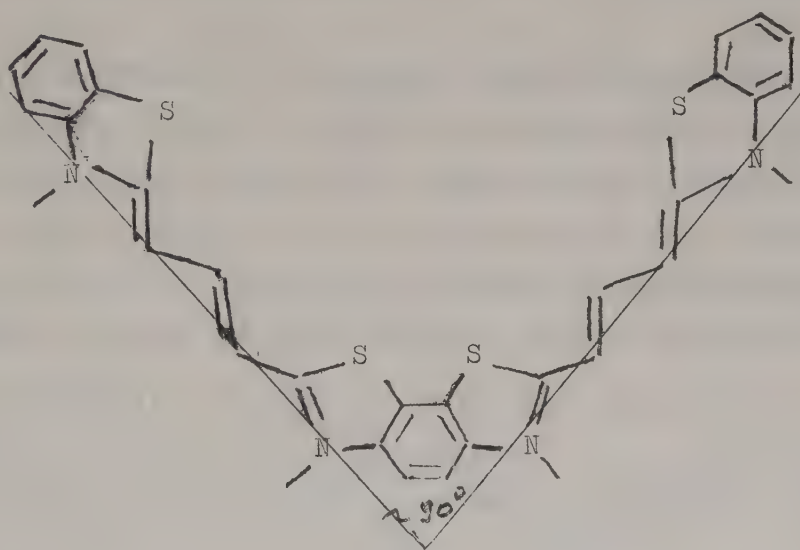
$$b_{(L)} - b_{(R)} = \frac{(\lambda_I^2 - \lambda^2)^{1/2}}{\lambda_I \lambda} \quad 10^8 \text{ cm}^{-1} \quad (II)$$

où λ et λ_I définis précédemment sont exprimés en Å. La relation (II) permet en particulier de retrouver la règle suivante appelée "règle de sensibilité" due à BROOKER: "plus une chaîne polyméthinique est dégénérée, moins elle est sensible aux variations de "basicité" des azotes terminaux".

.../...

II.1.c -Colorants à double chromophore.

Les dicyanines réalisant la réunion de deux chaînes polyméthiniques sont connues depuis peu (^{3,75}) et proviennent principalement des benzodithiazoles isomères. La caractéristique importante de ces composés est l'apparition d'une bande secondaire hypsochrome par rapport à la bande principale et dont l'intensité relative a été trouvée fonction de l'angle θ formé par les deux chromophores (⁷⁵). Par exemple, dans le colorant C_{2q} (I) ci-dessous, l'angle θ mesure environ 90° (⁷⁷), compte tenu des renseignements structuraux fournis par une étude cristallographique aux rayons X de la thiacarbo-cyanine C (⁷⁸): planéité du cation, conformation déployée de la chaîne polyméthinique, disposition cis des S thiazoliques terminaux par rapport à la chaîne:



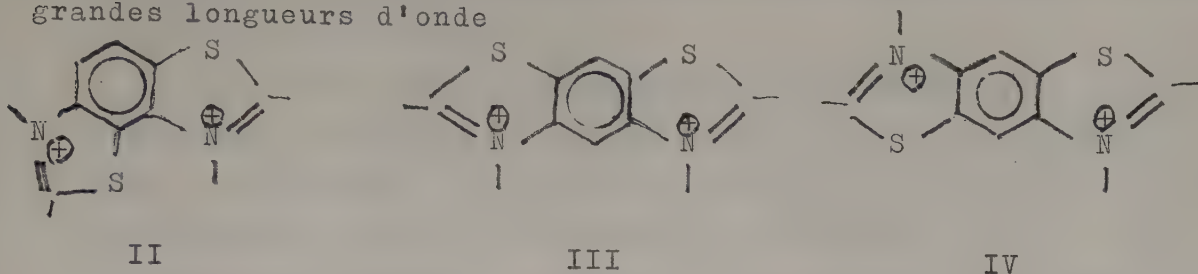
I

Ce colorant présente dans le visible une absorption avec deux maximums d'intensités approximativement égales (⁷⁵).

Dans les dicarbo-cyanines des isomères II et III où le même angle est supérieur à 90° , l'intensité de la bande d'absorption située vers les courtes longueurs d'onde est plus faible que celle de plus grande longueur d'onde. Enfin, dans la structure complètement déployée issue du benzodithiazole centro symétrique IV

.../...

($\theta \approx 180^\circ$), on trouve uniquement une bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde



A.KIPRIANOV et coll. (⁷⁹) interprètent qualitativement ces résultats par analogie avec le couplage de deux oscillateurs: pour des chromophores linéaires ($\theta = 180^\circ$) en interaction, la transition intense de grande longueur d'onde est l'analogue de la vibration de deux dipôles en phase (+ -) (+ -) et l'absorption très faible ou inexistante à plus courte longueur d'onde correspond à la vibration de dipôles en opposition de phase (+ -) (- +).

Ces résultats sont inversés dans le cas de chromophores parallèles ($\theta = 0^\circ$).

Récemment, J.K.ELWOOD (⁷⁶) a étudié expérimentalement et théoriquement l'absorption dans le visible de colorants à double chromophore dérivés du noyau phénalène. Ses conclusions confirment celles de KIPRIANOV, mais chacune des deux absorptions est associée ici à la composante du vecteur moment de transition correspondant suivant une direction de polarisation imposée par la symétrie de la molécule.

Le comportement optique des "dimères" précédents où deux motifs cyanines sont réunis par un assemblage d'atomes et de liaisons ne semble pas différer de celui de dimères résultant d'une association physique de deux unités cyanines par le biais d'un milieu de faible constante diélectrique ou, comme l'eau, solvatant peu les ions colorants (⁸⁰).

Il est bien connu en particulier que les cyanines dimérisent en solution hydroalcoolique concentrée, l'arrangement étant en "sandwich" (les plans des monomères sont sensiblement parallèles). Le spectre du dimère consiste en une branche P intense,

.../...

hypsochrome vis-à-vis du maximum du monomère, et une faible branche N bathochrome (¹⁷).

D'autre part, certaines cyanines en solution très concentrée présentent une bande "J" intense, bathochrome par rapport au monomère. Cette bande "J" a été attribuée à la participation d'un arrangement linéaire tête-queue des monomères dans l'agrégat(³⁷).

Comme Th. FORSTER l'a montré (⁸¹), la dégénérescence électronique qui apparaît dans l'état excité d'un dimère qui a absorbé un photon provoque un dédoublement du niveau électronique. Le développement quantitatif de la théorie (⁸¹) montre que dans le cas d'un dimère composé de deux chromophores parallèles, la transition électronique de l'état fondamental au plus haut des niveaux dédoublés est intense (interaction entre moments de transition en phase) tandis que celle vers le plus bas niveau excité est optiquement interdite (moments de transition en opposition de phase).

Enfin, dans un travail récent (^{18,19,20}), H. KUHN et coll. ont adapté le modèle unidimensionnel de l'électron libre au cas de dimères et d'agrégats de cyanines dans différents arrangements en introduisant dans l'équation de SCHRODINGER l'influence électrostatique de molécules voisines à travers le solvant et le squelette σ .

Formellement, le traitement théorique est analogue à celui du couplage d'oscillateurs et la concordance des résultats théoriques avec l'expérience est excellente.

II.2 - Absorption dans le visible des thiocarboxyanines-6,6'

II.2.a - Allure générale des spectres.

Comme la thiocarboxyanine C issue du cation BT⁺ ($\lambda_{\text{max}} = 556 \text{ nm}$, $\epsilon = 16 \times 10^4$) les monotrithinecyanines C_{1q} en solution anhydre, (dans le méthanol, l'éthanol ou le nitrométhane par exemple) présentent dans le visible une bande d'absorption principale α très intense et très fine, accompagnée à plus courte longueur d'onde d'une bande secondaire peu marquée (épaulement). Cet épaulement qui peut être apprécié à $\pm 3 \text{ nm}$ correspond probablement à la bande β des colorants polyméthiniques (⁸²) car les valeurs de la séparation énergétique entre les transitions α et β - (Tableau IX)

.../...

Tableau IX

Absorption dans le visible des thiocarbocyanines C_{1q} et C_{2q} pontées en 6,6'
(solvant = nitrométhane)

C _{1q}				C _{2q}			
-J-	bande α nm	bande β nm	$\frac{1}{\lambda\beta} - \frac{1}{\lambda\alpha}$ cm ⁻¹	bande α nm	bande β nm	bande "D" nm	$\frac{1}{\lambda_D} - \frac{1}{\lambda_\alpha}$ cm ⁻¹
>SO ₂	564	(550)	1140	579		531	1560
>C=O	569	(557)	1050	586		538	1520
--N=N--	591	(553)	1160	631	(594)	549	2370
	574	(541)	1060	600	(564)	539	1890
--S--	568	(536)	1050	582		534	1550
--O--	566	(535)	1020	578		532	1500
--OH ₂ --	562	(531)	1040	574		531	1410
--(OH ₂) ₂ --	562	(527)	1130	569		527	1400
>C(OH ₃) ₂	566	(533)	1090	579		533	1490

() : épaulement

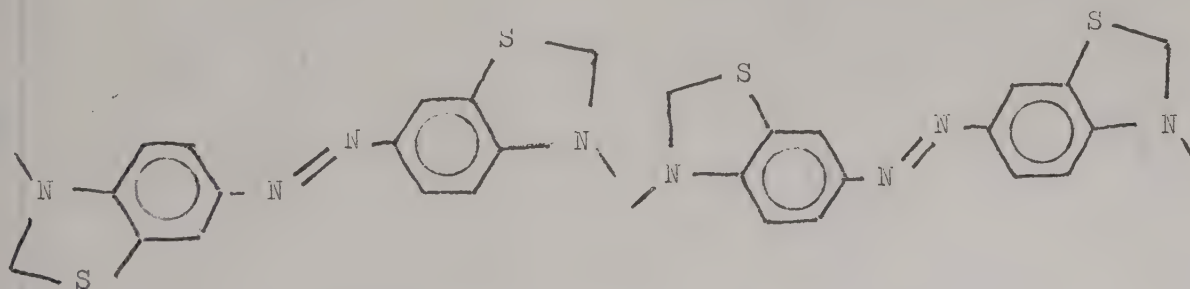
sont, dans tous les cas, dans l'intervalle $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ établi⁽⁸²⁾ par J. POURADIER pour la différence $\frac{1}{\lambda_\beta} - \frac{1}{\lambda_\alpha}$ exprimée en nombre d'onde.

Selon l'interprétation la plus répandue⁽¹⁷⁾ les bandes α et β représentent respectivement les transitions $(0 \leftarrow 0)$ et $(1 \leftarrow 0)$ de l'état fondamental (niveau vibrationnel 0) vers les niveaux vibrationnels 0 et 1 de l'état excité; l'écart $\frac{1}{\lambda_\beta} - \frac{1}{\lambda_\alpha}$ voisin de 1100 cm^{-1} correspond à la fréquence de vibration d'une liaison conjuguée $C = C$ dans un état électronique excité⁽⁸²⁾.

Dans les dithiacarbocyanines C_{2q} en solution dans le méthanol, l'éthanol ou le nitrométhane, on observe, à côté du pic principal α un maximum secondaire bien résolu situé à plus courte longueur d'onde et qui cache souvent la bande β . La présence de cette bande (nous l'appellerons bande D), qui n'existe pas dans les colorants C_{1q} à chromophore unique, est certainement liée à un processus nouveau propre à C_{2q} et rappelle la bande secondaire des "dimères" évoqués précédemment. La séparation énergétique $\frac{1}{\lambda_D} - \frac{1}{\lambda_\alpha}$ (tableau IX) croît depuis $J = -(\text{CH}_2)_2 - (1400 \text{ cm}^{-1})$ jusqu'à $J = \text{liaison directe} (1890 \text{ cm}^{-1})$ et $J = -\text{N}=\text{N}- (2370 \text{ cm}^{-1})$.

L'importance relative des branches α et D dans les dicyanines est en principe susceptible d'apporter quelques indications sur l'orientation des chromophores.

- Pour la dithiacarbocyanine comportant le lien azoïque, par exemple, on peut envisager l'existence des deux formes stéréoisomères suivantes en considérant l'isomérisie géométrique possible autour de la liaison $C_{\text{benzène}} - \text{N}$:



forme " S trans "

forme " S cis "

.../...

Fig.4- Absorption des thiocarbocyanines
J = -N=N- dans le visible

— : C_{2q}
- · - · : C_{1q}
(Solvant = Nitrométhane)

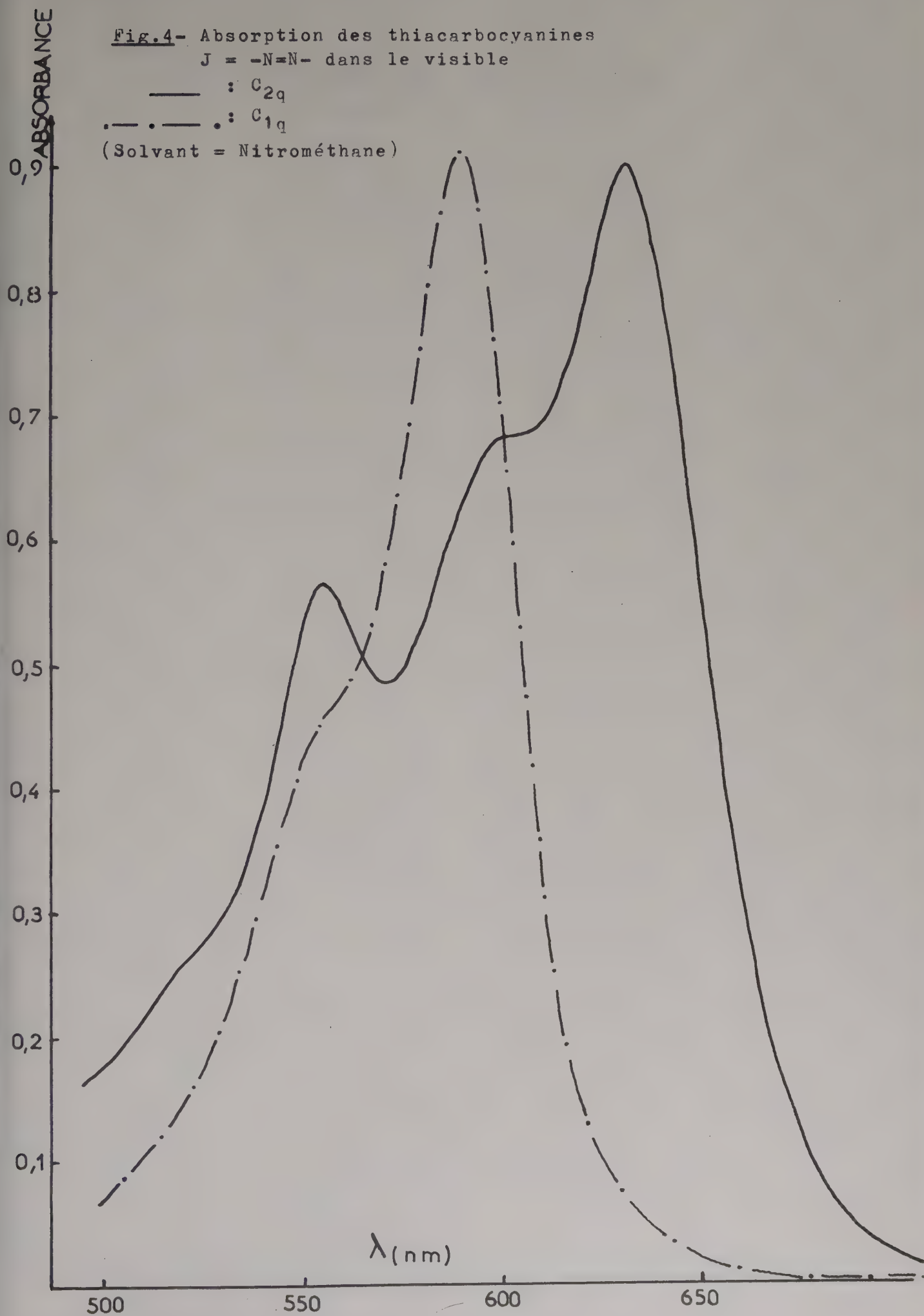


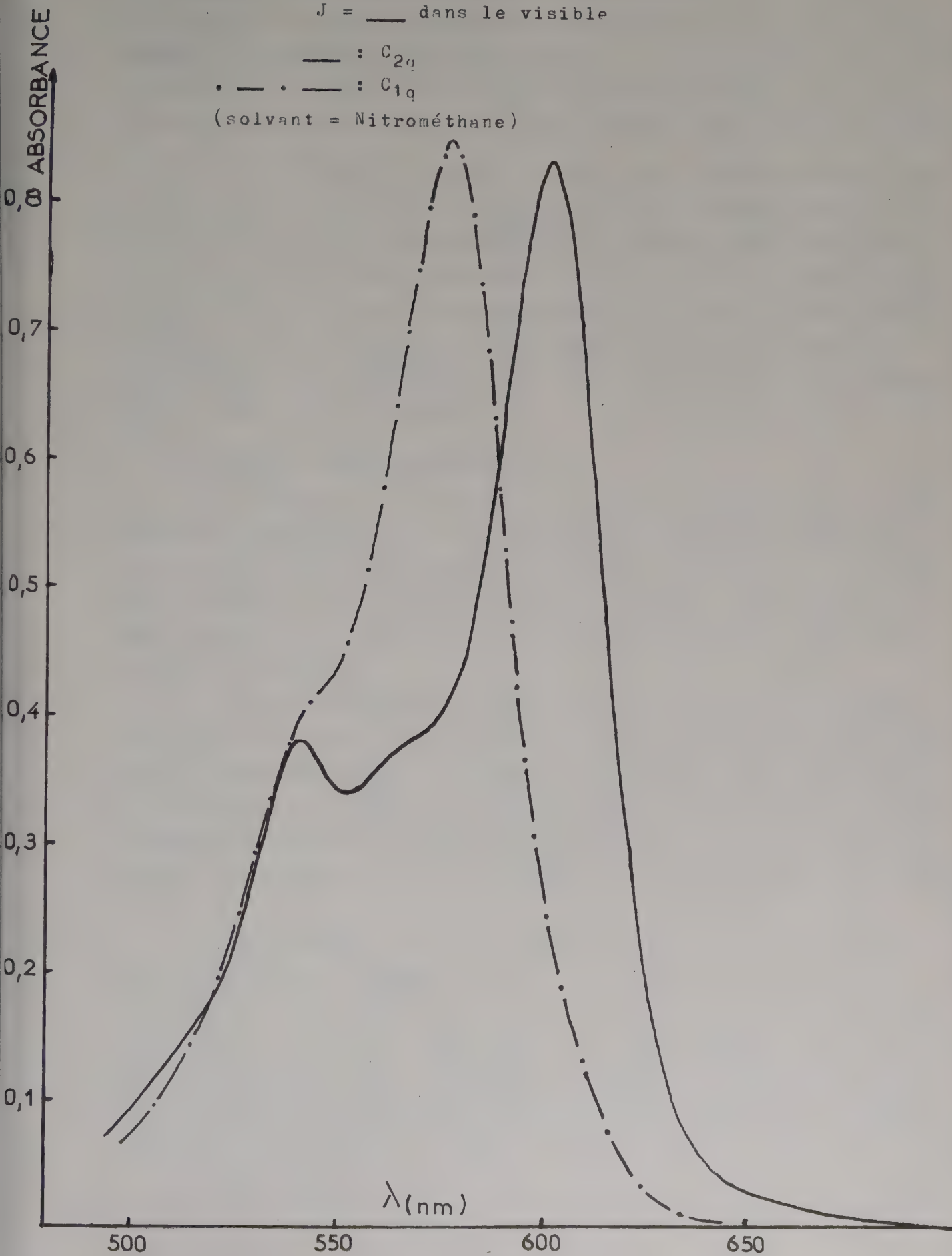
Fig.5 - Absorption des thiocarbocyanines

J = dans le visible

— : C₂₀

· — · : C₁₀

(solvant = Nitrométhane)



L'intensité relativement faible de la bande D, obtenue après décomposition spectrale (voir la reproduction des spectres ~~ci~~
~~après~~) traduirait la prédominance de la forme "S trans" en application de la corrélation ($\theta, \frac{\epsilon_D}{\epsilon_\alpha}$) de KIPRIANOV (analogie avec la dithiacarbocyanine issue du benzodithiazole centrosymétrique IV).

- Il en est vraisemblablement de même pour la dithiacarbocyanine comportant le lien direct ($J = \text{---}$). Nous ne devons pas cependant perdre de vue que l'influence ^{mutuelle} des deux chaînes polyméthamiques dans les cyanines dibenzothiazoliques s'exerce à travers la séparation Ph-J-Ph et que, en conséquence, les effets de la "dimérisation" sont susceptibles d'être moins prononcés que dans les constructions de KIPRIANOV où les deux chromophores sont branchés sur le même noyau benzénique.

II.2.b. Maximums d'absorption-

Le tableau X rassemble les maximums d'absorption α des colorants C_{1q} , C_{2q} et de modèles simples issus de $m \oplus$ et $M \oplus$ en solution dans le nitrométhane. Dans le méthanol et l'éthanol, on retrouve à 1 nm près, les positions dans le nitrométhane et les déplacements $\lambda(C_{2q}) - \lambda(C_{1q})$ gardent la même valeur d'un solvant à l'autre.

A défaut de modèles simples de comparaison issus de $m \oplus$ pour toute la série, les incréments $\lambda(C_{2q}) - \lambda(C_{1q})$ sont représentatifs de l'interaction électronique entre les deux chromophores latéraux par l'intermédiaire du système central Ph-J-Ph, indépendamment de l'effet propre du substituant J, qu'on peut d'ailleurs borner supérieurement par la différence $\lambda(C_{1q}) - \lambda(C) \approx \lambda(C_{1q}) - 556\text{nm}$.

Ces résultats permettent d'apprécier quantitativement la conjugaison ^à travers ~~par~~ les atomes et groupements atomiques J: le couplage par le lien azoïque ($J = -N=N-$) est de loin le plus efficace ($\Delta\lambda = 40\text{ nm}$); celui par la jonction directe ($J = \text{---}$) est sensiblement moins important ($\Delta\lambda = 26\text{ nm}$) mais reste supérieur aux cas $J = \text{>C=O}$ ($\Delta\lambda = 17\text{ nm}$); >SO_2 , $-S-$, $-O-$, $\text{>C(CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2-$ ($\Delta\lambda = 12\text{ nm}$).

.../...

Tableau X

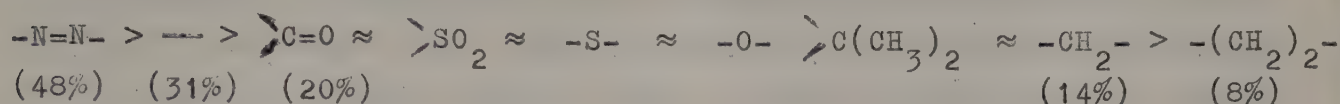
Maximums d'absorption (en nm) des thiocarbocyanines C_{1q} et C_{2q} pontées en 6,6' et de modèles simples correspondants.

(solvant = nitrométhane)

-J-	Modèles C		C _{1q}	C _{2q}	$\lambda(C_{2q}) - \lambda(C_{1q})$ nm
	CH ₃ - J	Ph - J			
>SO ₂	559		564	579	15
>C=O	564	567	569	586	17
-N=N-		580	591	631	40
—	556		574	600	26
-S-			568	582	14
-O-		561	566	578	12
-CH ₂ -			562	574	12
-(CH ₂) ₂			562	569	7
>C(CH ₃) ₂			566	579	13

Afin de mieux situer l'amplitude de la conjugaison dans les systèmes dibenzothiazoliques C_{2q} , nous pouvons la rapporter à celle s'exerçant entre deux chromophores C branchés linéairement à travers un noyau benzénique et qui se traduit par un gain $\Delta\lambda = 83 \text{ nm}$ (³).

On a ainsi les proportions:

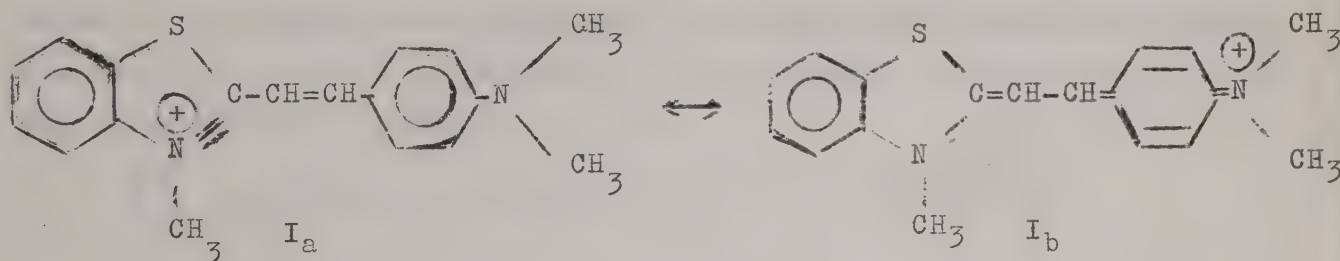


Il est remarquable que les thiacarboyanines C_{1q} et C_{2q} comportant la barrière $J = \text{--(CH}_2)_2\text{--}$ soient optiquement différenciées par l'incrément $\Delta\lambda = 7 \text{ nm}$. Ce résultat est à rapprocher de celui de H.KUHN et coll. (²⁰) qui ont calculé, pour la juxtaposition linéaire de deux unités thiacarboyanines, un déplacement bathochrome de $3,3 \text{ nm}$ provenant de l'influence électrostatique mutuelle des deux cations par le biais du solvant et du squelette électronique σ assimilé à un milieu diélectrique.

II-3. Absorption dans le visible des composés styryliques-6,6'

La chaîne conjuguée des colorants styryliques comporte un noyau benzénique et cela les distingue fondamentalement des cyanines C dont la séparation entre les deux azotes terminaux est purement polyméthinique. L'interposition d'un noyau benzénique a un effet défavorable sur la dégénérescence du système (⁸³). Si on écrit les deux formes mésomères limites du modèle styrylique S, on s'aperçoit que le poids de la configuration électronique I_a dans laquelle le noyau est benzenoïde doit être plus important que celui de la configuration I_b où le noyau est quinonoïde.

La forme I_a est stabilisée par un incrément énergétique de l'ordre de grandeur de l'énergie de résonance du benzène qui, comme le prouve la déviation importante constatée pour ce colorant (⁸³) n'est pas compensée par la différence de "basicité" entre les deux azotes terminaux.



II.3.a. Allure générale des spectres.

Les composés S_{1q} et S_{2q} en solution dans le méthanol, l'éthanol et le nitrométhane présentent dans le visible une bande unique intense, large mais dont le maximum reste néanmoins localisable avec précision (± 1 nm). Le profil de l'absorption est analogue à celui du modèle simple S issu du cation BT $\oplus$ (dans le nitrométhane $\lambda_{\max} = 529$ nm, $\epsilon = 6,3 \times 10^4$).

L'élargissement du spectre par rapport à celui des thiocarbocyanines C s'explique par le principe de Franck-Condon: contrairement aux cyanines vraies, les colorants S sont dissymétriques et les liaisons de la chaîne polyméthinique ont, à l'état fondamental un caractère plus marqué de liaison simple ou double, l'alternance des longueurs de liaison et des densités électroniques étant inversée à l'état excité⁽⁷²⁾. L'application du principe de Franck-Condon (2^e cas de disposition des courbes d'énergie potentielle) aboutit à des transitions vibrationnelles nombreuses et équiprobables; il en résulte un élargissement du spectre par rapport aux cyanines symétriques où le spectre est dominé par la composante $0 \leftarrow 0$ (1^{er} cas du principe de Franck-Condon).

II.3.b. Maximums d'absorption

Les positions des maximums d'absorption des composés S_{1q} et S_{2q} en solution dans le méthanol, l'éthanol et le nitrométhane sont données dans le tableau XI. On observe un déplacement sensible vers le rouge quand on passe du méthanol au nitrométhane. Cette différence avec les composés C provient probablement de l'interaction des solvants avec les dipôles permanents des cations S liés à la structure électronique dissymétrique de ces derniers⁽⁸⁴⁾. L'absorption dans le nitrométhane de modèles simples issus des cations $m \oplus$ et $M \oplus$ figurée dans le tableau XI, met en évidence la grande sensibilité de la série S à l'effet de substitution. Aucun de ces modèles ne reflète l'équivalence des formes mésomères limites I_a et I_b qui s'exprime par le maximum d'absorption λ_I donné par la définition (I)(voir II,1,b).

$$\lambda_I = \frac{1}{2} \left[\lambda_{\max}(\text{Bleu de Mischler}) + \lambda_{\max}(C) \right] = 583 \text{ nm.}$$

.../...

Tableau XI

Maximums d'absorption (en nm) des aminostyrylbenzothiazoliums
S_{1q} et S_{2q} pontés en 6,6' et de modèles simples correspondants.

	EtOH		MeOH		CH ₃ NO ₂				
J	S _{1q}	S _{2q}	S _{1q}	S _{2q}	Modèles S		S _{1q}	S _{2q}	$\lambda(S_{2q})-\lambda(S_{1q})$
					CH ₃ -J	Ph-J			
>SO ₂	559	573	557	571	559		566	582	15
>C=O	556	574	553	571	556	556	560	579	19
-N=N-	561	596	559	593		566	567	601	34
---	543	569	538	565	529		544	570	26
-S-	544	564	540	558			548	565	18
-O-	531	549	526	545	525*	532	534	551	18
-CH ₂ -	530	545	526	539	526*		534	545	13
-(CH ₂) ₂	529	538	526	534			529	538	9
>C(CH ₃) ₂	529	545	526	540			533	549	15

* d'après L.G.S.BROOKER et coll. (⁶⁸)

Les modèles styryliques $J = \text{>SO}_2, \text{>C=O}, -\text{N}=\text{N}-$ sont les moins "déviés" de la série par rapport au colorant hypothétique précédent. La raison provient d'une meilleure stabilisation par effet -M de la forme mésomère I_b qui neutralise partiellement "l'inhibition à la dégénérescence" due au noyau benzénique interposé dans la chaîne conjuguée.

Des considérations analogues justifient les déplacements bathochromes importants des composés S_{1q} comportant les liens $J = \text{>SO}_2, \text{>C=O}, -\text{N}=\text{N}-$ par rapport à ceux où $J = -\text{O}-, -\text{CH}_2-, \text{etc.}$. L'écart $\lambda(S_{2q}) - \lambda(S)$ rend compte de l'effet global de substitution et de couplage bilatéral dans les composés S_{2q} . Il est remarquable que cet écart prenne dans les cas $J =$ liaison directe, $\text{>SO}_2, -\text{CH}_2-$ des valeurs (respectivement 41 nm, 47 nm, 15 nm, dans le méthanol) très voisines de celles enregistrées par J. SCHOENLEBER (85) en série S benzimidazolique (respectivement, 44 nm, 51 nm, 14 nm). Dans le tableau XI sont également figurées les valeurs moyennes des déplacements $\lambda(S_{2q}) - \lambda(S_{1q})$. Ces derniers donnent une séquence de conjugaison un peu différente de celle déterminée précédemment à partir des incréments $\lambda(C_{2q}) - \lambda(C_{1q})$. Cependant, en vertu de la règle de "sensibilité" de BROOKER (voir II.1.b), un écart donné dans la série C porte une valeur comparative davantage opposable aux autres écarts de la série C que ne le sont les incréments $\Delta\lambda$ au sein de la série S. Dans cette dernière, les effets sont de plus en plus amplifiés à mesure que l'on régresse dans l'absorption de référence S_{1q} c'est-à-dire selon la séquence: $(-\text{N}=\text{N}-, \text{>SO}_2), \text{>C=O}, -\text{S}-, \text{---}, (-\text{O}-, -\text{CH}_2-, \text{>C}(\text{CH}_3)_2), -(\text{CH}_2)_2-$.

On peut rétablir la comparabilité dans la série S en utilisant la transformation de PLATT pour les colorants dissymétriques (voir II.1.b), c'est-à-dire en traduisant les résultats expérimentaux en écart énergétique de "basicité" entre les noyaux terminaux. A partir de la relation II (voir II.1.b), une perturbation électronique faible sur l'un des noyaux, soit $\Delta[b(L)]$ (R étant fixe), est reliée à la variation $\Delta\lambda$ résultante selon:

$$\Delta[b(L)] \# - \frac{\lambda_I \cdot \Delta\lambda}{\lambda^2 (\lambda_I^2 - \lambda^2)^{1/2}} \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{III})$$

.../...

(la variation $\Delta\lambda_I$ est négligeable en application de la règle de sensibilité de BROOKER).

a) La relation (III) précédente permet de suivre la variation de "basicité" du fragment benzothiazoline-benzothiazolium(BT) dans le passage $S \longrightarrow S_{1q}$:

$$\Delta[b(BT)] = b[B_{1q}] - b[BT] \# - \frac{\lambda_I \Delta\lambda}{\lambda^2 (\lambda_I^2 - \lambda^2)^{1/2}} \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

$\lambda = 5290 \text{ \AA}$ (λ_{max} du modèle S issu du benzothiazole)

$\lambda_I = 5830 \text{ \AA}$ (colorant hypothétique totalement dégénéré)

$$\Delta\lambda = \lambda(S_{1q}) - \lambda$$

b) La relation(III) permet aussi de suivre la variation de "basicité" du noyau B_{1q} dans le passage $S_{1q} \longrightarrow S_{2q}$:

$$\Delta[b(B_{1q})] = b[B_{2q}] - b[B_{1q}] \# - \frac{\lambda_I \Delta\lambda}{\lambda^2 (\lambda_I^2 - \lambda^2)^{1/2}} \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

$\lambda = \lambda_{\text{max}}$ en $\text{\AA}$ du colorant S_{1q}

$\lambda_I = \frac{1}{2} [\lambda(\text{bleu de Mischler}) + \lambda(C_{\text{sym}} \equiv \text{cyanine symétrique issue de } B_{1q})]$

or, d'après la définition (I) (voir II.1.b):

$$\lambda(C_{1q}) \# \frac{1}{2} [\lambda(C) + \lambda(C_{\text{sym}})]$$

on en déduit:

$$\lambda(C_{\text{sym}}) \# 2 \lambda(C_{1q}) - 5560 \text{ \AA}$$

$$\Delta\lambda = \lambda(S_{2q}) - \lambda(S_{1q})$$

Les résultats de ces calculs sont rassemblés dans le tableau XII . Ils mettent en évidence l'importance relative des effets de substitution (passage $S \longrightarrow S_{1q}$) et de conjugaison (passage $S_{1q} \longrightarrow S_{2q}$) et permettent de retrouver une séquence de conjugaison identique à celle obtenue dans la série C.

.../...

Tableau XII

Calcul approché selon la relation III de la variation de "basicité" des fragments benzothiazole dans le passage $S \rightarrow S_{1q}$ et dibenzothiazole dans le passage $S_{1q} \rightarrow S_{2q}$.

-J-	$\lambda(S_{1q})$ Å	$\lambda(S_{2q})$ Å	$\lambda(C_{1q})$ Å	$S \rightarrow S_{1q}$	$S_{1q} \rightarrow S_{2q}$
				$\Delta[b(BT)]$ $\times 10^{-3} \text{ cm}$	$\Delta[b(B_{1q})]$ $\times 10^{-3} \text{ cm}$
>SO_2	5660	5820	5640	3,14	1,74
>C=O	5600	5790	5690	2,63	1,77
-N=N-	5670	6010	5910	3,23	2,66
—	5440	5700	5740	1,27	2,07
-S-	5480	5650	5680	1,61	1,45
-O-	5340	5510	5660	0,42	1,37
$-\text{CH}_2-$	5340	5450	5620	0,42	0,91
$-(\text{CH}_2)_2-$	5290	5380	5620	0	0,73
$\text{>C}(\text{CH}_3)_2$	5330	5490	5660	0,34	1,28

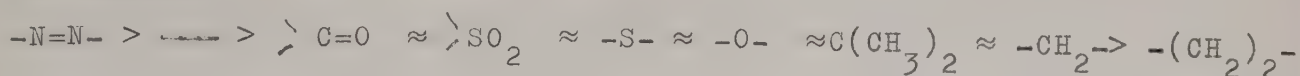
II.4- Absorption dans le visible des composés S et C -5,5'

Le tableau XIII compare l'absorption des colorants S et C issus des sels quaternaires-5,5' à celle des homologues-6,6'. Les maximums d'absorption ainsi que les incréments $\lambda(C_{2q}) - \lambda(C_{1q})$ et $\lambda(S_{2q}) - \lambda(S_{1q})$ sont inférieurs à ceux des isomères-6,6', particulièrement dans le cas de la jonction directe ($J = \text{---}$). Pour $J = -CH_2-$ cependant, les deux isomères C_{2q} absorbent au même endroit, ce qui signifierait que le mécanisme de couplage par cette jonction est pratiquement le même, que le pontage s'effectue en -6,6' ou en 5,5'. Néanmoins, le spectre de la dithiacarbocyanine-5,5' ne présente pas la bande "dimère" décelée dans l'absorption de l'isomère C_{2q} -6,6', et il en va de même pour tous les autres dérivés C_{2q} -5,5' étudiés.

C O N C L U S I O N

Nous avons préparé des colorants de la classe des triméthine-cyanines (C_{1q} et C_{2q}) et des styryliques (S_{1q} et S_{2q}) par condensation des sels quaternaires B_{1q} et B_{2q} d'une part avec un anilino-anilbenzothiazoline, d'autre part avec le p.diméthylaminobenzaldéhyde. Ce travail nous a permis de constater que dans tous les cas de jonction les sels B_{2q} étaient intrinsèquement biréactifs dans les conditions usuelles de mise en oeuvre des réactions précédentes.

L'interaction entre les deux chromophores polyméthiniques dans les constructions C_{2q} -6,6' se traduit par l'apparition d'une bande "dimère" particulièrement bien résolue pour les jonctions $-N=N-$ et --- , et par le déplacement bathochrome de la bande principale par rapport à C_{1q} . L'amplitude de ce déplacement décroît suivant la séquence:



Les incréments $\lambda(S_{2q}) - \lambda(S_{1q})$ ont sensiblement la même valeur que pour les dérivés C et la séquence de conjugaison est, après correction de "sensibilité", la même que précédemment.

.../...

Tableau XIII

Absorption comparée des composés C et S pontés en 6,6' et 5,5'.

-J- en 6,6'	C _{1q} nm	C _{2q} nm	Δ nm
>SO ₂	564	579	15
>C=O	569	586	17
—	574	600	26
-CH ₂ -	562	574	12

-J- en 5,5'	C _{1q} nm	C _{2q} nm	Δ nm
>SO ₂		566	
>C=O	558	570	12
—	563	577	14
-CH ₂ -		574	

-J- en 6,6'	S _{1q} nm	S _{2q} nm	Δ nm
>SO ₂	566	582	16
>C=O	560	579	19
—	544	570	26
-CH ₂ -	534	545	11

-J- en 5,5'	S _{1q} nm	S _{2q} nm	Δ nm
>SO ₂		555	
>C=O	544	560	16
—	536	557	21
-CH ₂ -		541	

Pour les jonctions en -5,5' étudiées, les maximums d'absorption des composés S et C ainsi que les déplacements bathodromes sont inférieurs à ceux des isomères-6,6'. Cela confirme nos résultats antérieurs de moindre conjugaison pour la liaison des chromophores en 5,5'.

En définitive, même dans le cas le plus favorable ($J = -N=N-$), l'approfondissement de la couleur résultant de la réunion de deux unités S ou C par la jonction J reste inférieur à celui obtenu en allongeant le "monomère" d'une unité méthinique supplémentaire. Les incréments optiques $\lambda(C_{2q}) - \lambda(C_{1q})$ proviennent, selon la théorie mésomère, de la "conjugaison extrachromophorique" dont la contribution, relativement faible d'après GASCO et coll.⁽⁷³⁾, est encore amoindrie dans les édifices C_{2q} par la présence aux extrémités du pont Ph-J-Ph de deux azotes partiellement positifs.

Il paraît difficile de rendre compte des influences électroniques mutuelles dans les systèmes C_{2q} et S_{2q} par le seul déplacement des électrons π du système central. L'interaction décelée à travers les ponts CH_2 et $-(CH_2)_2-$ montre une participation relativement importante du squelette σ , ce qui rejoint l'idée d'inséparabilité $\sigma - \pi$ généralement adoptée dans l'étude théorique des composés ioniques.

CHAPITRE V

SYNTHESE D'ENCHAINEMENTS MACROMOLECULAIRES

A SEQUENCES POLYMETHINIQUES.

L'absorption dans le visible des colorants à double chromophore C_{2q} et S_{2q} peut être considérée d'un point de vue global et montre par exemple que la réunion en 6,6' de deux monomères thia-carbocyanines C se traduit par le gain d'un incrément optique égal à 75 nm quand le lien est azoïque ($J = -N=N-$), 44 nm quand la liaison est directe ($J = \text{---}$) etc..

Ces résultats, même modestes, seraient intéressants du point de vue optique s'ils pouvaient se retrouver dans des enchaînements macromoléculaires réalisant la répétition des motifs C ou S, c'est-à-dire si chaque unité supplémentaire s'accompagnait d'un déplacement bathochrome de l'absorption.

De plus, dans la mesure où il serait possible d'assurer une conjugaison au moins partielle des segments adjacents dans des enchaînements linéaires de motifs C ou S, on pourrait attendre que les polymères ainsi formés présentent des caractéristiques électriques originales. En particulier, un travail récent au Laboratoire a établi que les propriétés semi-conductrices des cyanines sont en rapport direct avec la longueur de la séquence polyméthinique conjuguée (¹³).

La synthèse préliminaire des colorants à double chromophore C_{2q} et S_{2q} a montré qualitativement que les sels quaternaires B_{2q} présentaient une réactivité bilatérale dans les conditions

usuelles de mise en oeuvre des condensations C et S. Malheureusement, les éléments de la série B_{2q} les plus aptes à apporter la conjugaison ($J = -N=N-$, $---$) sont aussi ceux qui dotent les composés S et C correspondants des moins bonnes propriétés de solubilité. Ils sont de ce fait moins intéressants pour une étude préliminaire de la préparation d'enchaînements de type C_{nq} et S_{nq} , d'autant plus que la synthèse que nous envisageons - par polycondensation des sels B_{2q} avec des réactifs difonctionnels complémentaires (dialdéhydes ou équivalents) est, à notre connaissance, inédite. C'est pourquoi nous avons, dans une première étape, opéré avec des monomères choisis plus pour leur solubilité élevée que pour leur haut degré de conjugaison.

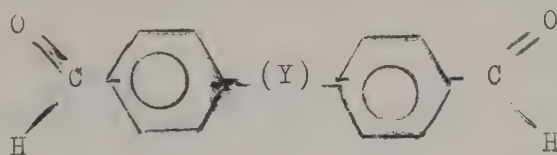
I - PREPARATION DES MONOMERES

I.1. Sels quaternaires

Nous avons utilisé de préférence les sels B_{2q} N-éthylés et associés à l'anion tosylate. Ces sels sont disponibles dans un état de pureté analytique pour plusieurs jonctions ($J = >SO_2$, $---$, $-O-$, $-CH_2-$, $>C(CH_3)_2$), mais nous nous sommes particulièrement intéressé à la jonction isopropylidène-1,1 ($J = >C(CH_3)_2$) qui présente les meilleures propriétés solubilisantes.

I.2. Synthèse de dialdéhydes aromatiques

Nous avons préparé les analogues difonctionnels du p.diméthyl aminobenzaldéhyde de formule générale A.



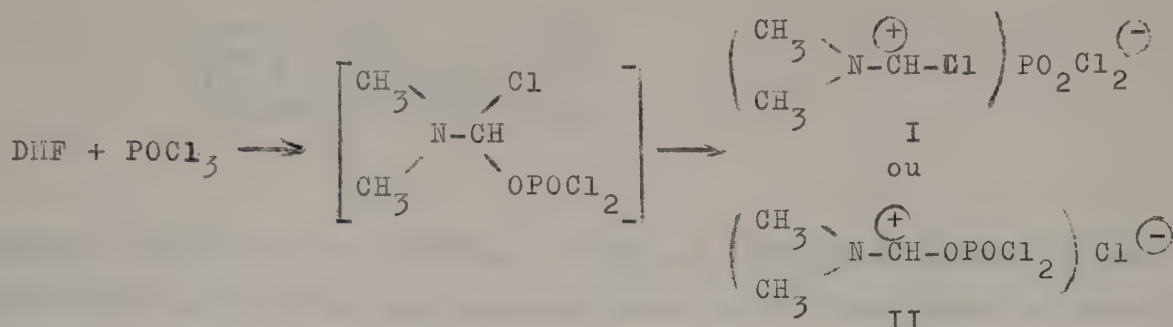
A

avec $Y = \begin{array}{c} -N- \\ | \\ Me \end{array}$; $\begin{array}{c} -N- \\ | \\ Ph \end{array}$; $\begin{array}{c} -N-(CH_2)_2- \\ | \\ Me \end{array}$; $\begin{array}{c} -N- \\ | \\ Me \end{array} - Ph - \begin{array}{c} N- \\ | \\ Me \end{array}$

Ces dialdéhydes s'obtiennent par application de la réaction de VILSMEIER-HAACK (⁸⁶) aux substrats $Ph-(Y)-Ph$. La mise en oeuvre du procédé est très simple et consiste à faire agir le complexe $DMF-POCl_3$ sur les substrats précédents à une température voisine de $80^\circ C$, puis à hydrolyser les produits ainsi formés.

.../...

- Le mécanisme de formylation des composés aromatiques par cette méthode a été étudié par plusieurs chercheurs (⁸⁶) : il s'agit d'une substitution électrophile aromatique analogue à la réaction de Friedel et Craft. L'agent électrophile est le produit d'addition DMF-POCl₃ dont la structure ionisée est I ou II selon les auteurs:

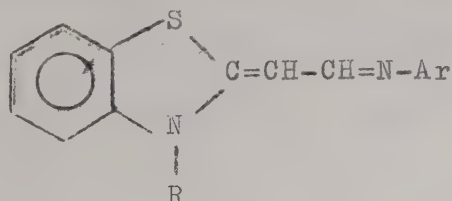


Certains des substrats Ph-(Y)-Ph étudiés font ressortir la nécessité de forte activation du noyau benzénique pour que la réaction se déroule avec une vitesse appréciable: alors que la première formylation a lieu en moins d'une heure dans les conditions précitées, la deuxième formylation exige des temps plus longs, environ 8 h. dans le cas Y = -N(Me)- -N(Ph)-, car le doublet de l'azote, engagé dans la stabilisation mésomère du cation intermédiaire, est moins disponible pour le second noyau benzénique:



1.3. Synthèse de dialdéhydes hétérocycliques

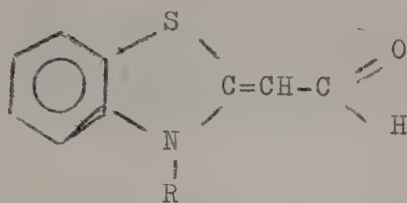
Pour préparer les polycondensats de type C_{nq}, nous avons d'abord essayé d'obtenir à partir des sels B_{2q} les analogues difonctionnels de l'anilino vinyl benzothiazoline :



.../...

Ce dernier composé est généralement obtenu par condensation d'un sel de méthyl-2 benzothiazolium ,soit avec une diarylformamidine, soit avec l'orthoformiate d'éthyle en présence d'aniline (⁸⁷). L'application de ces procédés aux sels B_{2q} (J = -CH₂-, >C=O , —) n'a donné que des résultats médiocres (rendements < 15 %).

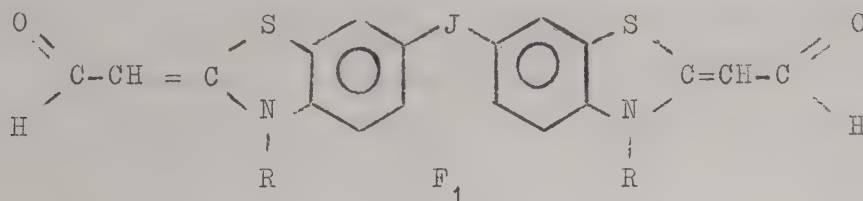
- On peut également utiliser pour la synthèse des thiacarboxyanines C l'intermédiaire formyl méthylénique suivant (²¹):



Jusqu'à ces dernières années, l'aldéhyde précédent était préparé par hydrolyse de dérivés anilinovinyliques ou acétanilidovinyliques d'un sel de méthyl-2 benzothiazolium (⁸⁸). Cette méthode est cependant d'un usage peu commode à cause des nombreuses étapes qu'elle comporte, des difficultés de purification de l'aldéhyde ainsi obtenu et des faibles rendements réalisés.

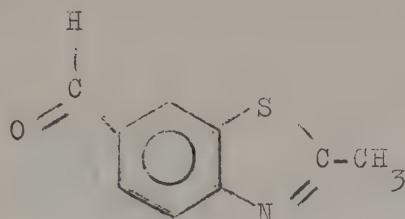
Dans un brevet récent (⁸⁹) la synthèse de l'aldéhyde précédent a été envisagée par application de la réaction de VILSMEIER-HAACK à un sel de méthyl-2 benzothiazolium et les auteurs rapportent la préparation effective de l'analogue nitré en -6 sur la partie benzénique avec un rendement de 71 % , à partir du tosylate de diméthyl-2,3, nitro-6 benzothiazolium . Cette nouvelle méthode présente des avantages considérables à cause de la simplicité de sa mise en oeuvre et de la facilité de purification de l'aldéhyde, la réaction ne produisant que très peu d'impuretés colorées.

Nous avons adapté le mode opératoire indiqué dans le brevet précédent aux sels B_{2q} -6,6' comportant les jonctions >SO₂, -CH₂- , >C(CH₃)₂ et obtenu les dialdéhydes F₁ avec des rendements de l'ordre de 40 %.

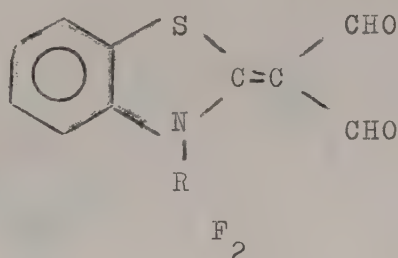


.../...

- Nous avons également essayé de préparer des monomères mixtes comme celui réalisant la réunion d'une fonction aldéhyde et d'un site méthyl-2 thiazolium sur le même noyau benzénique. Pour cela, nous avons pratiqué la réaction de VILSMEIER sur le méthyl-2 benzothiazole en nous attendant à une formylation sur le cycle benzénique :



Le produit obtenu - avec un rendement quantitatif quand on utilise deux équivalents de complexe DMF-POCl_3 - s'est révélé correspondre (d'après I.R., R.M.N. et analyse élémentaire) à la structure F_2 (R = H) suivante:

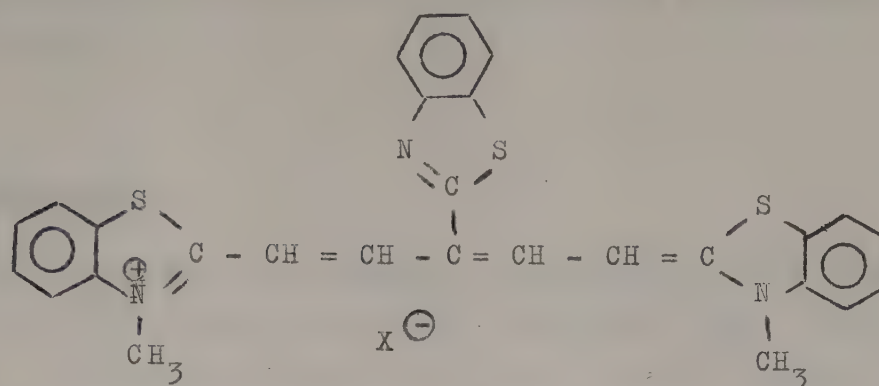


Au moment où nous avons abouti à cette conclusion, J.CIERNIK (⁹⁰) publiait ses résultats sur la formylation des bases hétérocycliques qui confirment la structure F_2 précédente. L'auteur interprète la réaction par analogie avec la formylation de la méthyl-2 pyrimidine et de la γ -picoline étudiée par Z.ARNOLD (⁹¹): il suggère que le méthyl-2 benzothiazole subit préalablement une quaternisation réversible par l'agent électrophile de formylation $(\text{CH}_3)_2 \text{N}^+-\text{CH}-\text{Cl}$; le cation transitoire ainsi formé donne par perte d'un proton la "base méthylène" correspondante dont la substitution de VILSMEIER s'opère ensuite comme pour une oléfine.

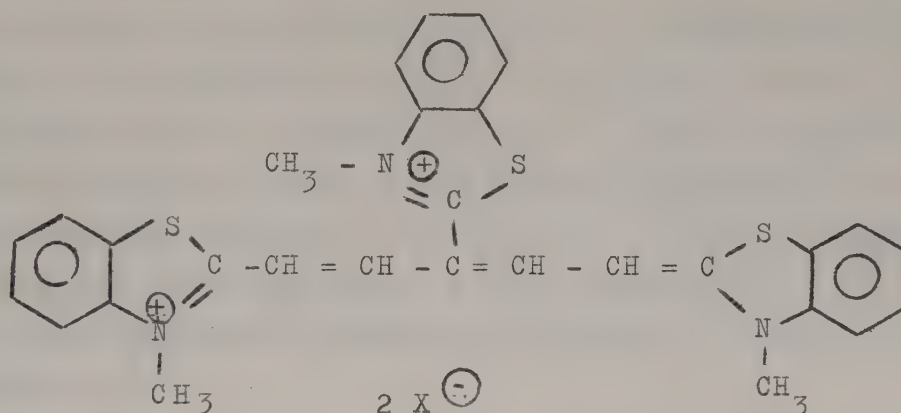
J.CIERNIK a aussi appliqué la réaction de diformylation précédente aux sels quaternaires des bases hétérocycliques et obtenu, en particulier, le dialdéhyde $\text{F}_2(\text{R}=\text{CH}_3)$ en partant d'un sel de diméthyl-2,3

.../...

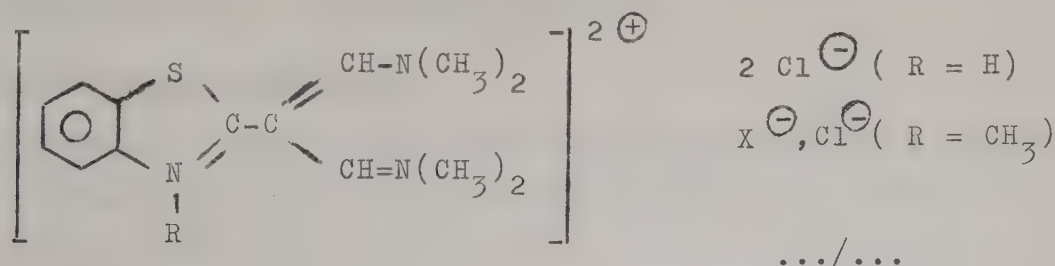
benzothiazolium (⁹⁰). La condensation de l'aldéhyde F_2 ($R=H$) avec deux équivalents de sel quaternaire BT⁺ conduit à la penta-méthinecyanine mésosubstituée suivante:



De même, on peut obtenir la néocyanine suivante à partir de l'aldéhyde F_2 ($R = CH_3$):



Ces condensations peuvent être réalisées en maintenant les réactifs dans l'alcool bouillant, pendant une durée de l'ordre de deux heures. J.CIERNIK et V.HRUSKOVA (⁹²) obtiennent ces mêmes colorants en opérant dans l'éthanol ou la pyridine en présence de pipéridine, à partir des sels de propénium suivants qui sont des intermédiaires réactionnels isolables dans la réaction de VILSMEIER :



- Remarquons que les dialdéhydes F_2 constituent des monomères potentiels pour la préparation de macromolécules construites selon le modèle supraconducteur de W.A.LITTLE, qui consiste en une longue séquence polyméthinique sur laquelle sont greffés latéralement des fragments cyanines.

II - POLYCONDENSATION -

Etant donné le nombre de monomères disponibles, il y a plusieurs possibilités dans le choix du couple réactionnel B_{2q} - dialdéhyde (A, F_1 ou F_2). Pratiquement, la rareté des solvants inertes vis-à-vis des monomères et du polycondensat final limite ce choix aux monomères qui conduisent aux constructions polyméthiniques les plus stables et les plus solubles.

En effet, et parfois dès 100°C , les sels quaternaires B_{2q} en solution subissent des transformations se traduisant par une coloration qui s'intensifie avec la température et la durée du chauffage. Ils sont particulièrement sensibles aux solvants basiques (D.M.F.; D.M.A.; N-méthylpyrrolidone, pyridine, etc..) qui activent la formation de thiacyanines mésosubstituées et de thiacyanines (²⁶). Les solvants basiques engendrent aussi des réactions de coupure des chaînes polyméthiniques (⁶⁵).

Quant aux dialdéhydes A, F_1 et F_2 , ils sont stables dans la plupart des milieux mais sont susceptibles de donner lieu à diverses condensations (type PERKIN ou KNOEVENAGEL) si on opère en présence d'anhydride acétique, de nitroalcane ou d'amines primaires. Compte tenu des restrictions précédentes, notre choix s'est porté dans un premier temps sur des milieux comme le D.M.S.O., certains solvants chlorés ainsi que des alcools à haut point d'ébullition comme le cyclohexanol et l'éthylène glycol.

II.1. Polycondensation $B_{2q} - A$:

En attendant d'adapter certaines techniques physico-chimiques de détermination des masses moléculaires moyennes aux espèces nouvelles S_{nq} et C_{nq} , nous avons apprécié les résultats de polycondensation par l'aspect physique du produit réactionnel et surtout par l'aptitude

.../...

d'une solution de ce dernier à donner un film résistant ou un vernis après évaporation du solvant (toutefois, des réserves concernant ce dernier critère seront formulées plus loin).

Nos premiers essais de polycondensation ont porté sur le couple $B_{2q} [J = >C(CH_3)_2]$, A $[Y = -N(Me)-]$. L'étude qualitative préalable de la condensation du dialdéhyde A précédant avec un équivalent molaire de sel quaternaire BT⁺ a révélé la formation en quantité prépondérante du produit de condensation bilatérale: l'exaltation de la réactivité du deuxième site réactionnel -favorable à l'obtention d'un polymère- résulte de l'effet moins donneur de l'azote central dans le composé monostyrylique intermédiaire. Par ailleurs, nous avons déjà signalé la bi-réactivité du sel B_{2q} .

Pour le couple de monomères précédent, les meilleurs résultats de polycondensation ont été obtenus en opérant dans le tétrachloro-1,1,2,2 éthane, à 130°C pendant une durée de l'ordre de 12 h. Après quelques minutes de chauffage, on observe une coloration rouge foncé intense du milieu réactionnel, puis la formation en surface et sur la paroi du réacteur de pellicules d'apparence gélifiée et gonflée qui se développent de manière continue. Au début, le degré d'avancement de la réaction peut être suivi en dosant, par spectrométrie à 340 nm, les fonctions aldéhydes aromatiques terminales. Le produit récupéré à la fin de la réaction ("anneau" continu autour de la paroi et disque également continu en surface) a un aspect massif et une consistance caoutchouteuse qui durcit après lavage à l'acétone et séchage. Un collodion du polymère (solution à 3% dans la D.M.F.) étalé sur une plaque de verre horizontale abandonne après évaporation du solvant un film plastique résistant.

Dans les mêmes conditions, la polycondensation à partir du couple $B_{2q} [J = >C(CH_3)_2]$, A $[Y = -N(Ph)-]$ suit le même cours que précédemment et le polymère final est également filmogène.

Les couples $B_{2q} [J = >C(CH_3)_2]$ A $[Y = -N(Me)-(CH_2)_2-N(Me)-]$ et $B_{2q} [J = >C(CH_3)_2]$ A $[Y = -N(Me)-Ph-N(Me)-]$ ainsi que les monomères $B_{2q} [J = -O-]$, A $[Y = -N(Me)-]$ conduisent dans les mêmes conditions à des films moins résistants ou à des vernis.

.../...

- Le couple B_{2q} [$J = \text{liaison directe}$] A [$Y = -N(\text{Me})-$] dépose après une heure un produit pulvérulent que nous n'avons pas réussi à solubiliser complètement dans la D.M.F.
- Les polycondensats S_{nq} obtenus avec les sels quaternaires B_{2q} [$J = >C(\text{CH}_3)_2, -O-$] sont solubles dans le méthanol, le nitrométhane (solubilité inférieure à 1% en poids), la D.M.F. et la N-méthylpyrrolidone (solubilité de l'ordre de 4% en poids.).

II.2- Polycondensations $B_{2q}-F_1$ et $B_{2q}-F_2$

L'application à la polycondensation C_{nq} de la synthèse adoptée pour la préparation des thiacyanines à simple ou double chromophore, c'est-à-dire à partir des intermédiaires di-anilino-vinylbenzothiazoline-est, à priori, vouée à peu de succès à cause des rendements modestes avec lesquels nous avons obtenu les composés C_{1q} et C_{2q} . Les essais de polycondensation de ^{la} dianilino-vinyl benzothiazoline ($J = -\text{CH}_2-$) avec les sels B_{2q} [$J = -\text{CH}_2-, >C(\text{CH}_3)_2, \text{---}$] dans l'acide acétique additionné d'une faible quantité d'anhydride acétique produisent effectivement des dépôts poudreux d'apparence peu polymérisée. Les fractions solubles dans l'éthanol, le méthanol et le nitrométhane présentent dans le visible une absorption à deux branches d'intensités voisines et situées approximativement au même endroit que les bandes α et "D" des triméthinecyanines C_{2q} correspondantes.

- Nous avons ensuite opéré avec les dialdéhydes F_1 dans les mêmes conditions que pour les polystyryliques (tétrachloroéthane à 130° pendant environ 12 h.). La réaction avec le couple B_{2q} [$J = >C(\text{CH}_3)_2$] F_1 [$J = >C(\text{CH}_3)_2$] suit un cours analogue à celui décrit pour la polymérisation S_{nq} et le produit final a un aspect polymérisé et une consistance caoutchouteuse. Les propriétés de solubilité de ce composé sont néanmoins très médiocres et seule la N-méthylpyrrolidone le dissout totalement (solubilité < 2%). L'évaporation d'un collodion dans ce solvant conduit à un film cassant.

- Nous avons aussi essayé de polycondenser le dialdéhyde F_2 ($R = H$) avec le sel B_{2q} [$J = >C(\text{CH}_3)_2$] dans divers milieux (tétrachloroéthane, éthylène glycol, cyclohexanol, D.M.S.O.). Il semble qu'à partir de 110°C les pentaméthinecyanines méso substituées initialement formées subissent des réactions de coupure qui peuvent être suivies

par spectroscopie dans le visible, car la coloration bleue du milieu réactionnel obtenue pendant les premières heures de la réaction devient graduellement rouge.

III - ESSAIS DE CARACTERISATION DES POLYCONDENSATS Snq et Cnq.

III.1-Absorption dans le visible

Les spectres quantitatifs des polystyryliques Snq [$J = >C(CH_3)_2$, $Y = -N(Me)-$] et [$J = >C(CH_3)_2$, $Y = -N(Ph)-$] en solution dans le méthanol sont reproduits sur les figures 6 et 7. Leur profil est très voisin de celui des modèles issus de la condensation des aldéhydes A avec le sel quaternaire BT⁺. L'examen spectroscopique d'un film mince déposé sur un support transparent ne révèle pas de changement important par rapport à l'absorption du polymère en solution dans le méthanol.

Pour le polymère Cnq [$J = >C(CH_3)_2$], les premières fractions solubles dans l'éthanol présentent une absorption à 3 branches de même intensité à 594 nm, 567 nm et 540 nm, les deux dernières bandes s'atténuant à mesure des extractions (fig. 8). Dans le méthanol, les premières fractions solubles ont également un profil à trois maximums, mais après quelques lavages, la bande à 540 nm n'apparaît plus que sous forme d'un épaulement. Dans le nitrométhane enfin où le polymère peut être entièrement solubilisé (solubilité de l'ordre de 1 %), le profil demeure pratiquement invariant de la première extraction à l'épuisement et ne présente plus qu'un seul maximum à 600 nm (fig. 8). Nous pensons que le spectre à trois maximums bien résolus, observé dans l'éthanol et en partie dans le méthanol comprend l'absorption des oligomères dont la contribution au spectre du polymère brut - telle qu'elle peut s'observer dans le nitrométhane - paraît négligeable.

Signalons d'un autre côté que le maximum à 600 nm observé pour le polymère Cnq précédent est déplacé de manière importante vers le rouge par rapport à la valeur de 564 nm calculée par H. KUHN et coll. (20) pour une juxtaposition linéaire infiniment longue d'unités thiacyanines.

.../...

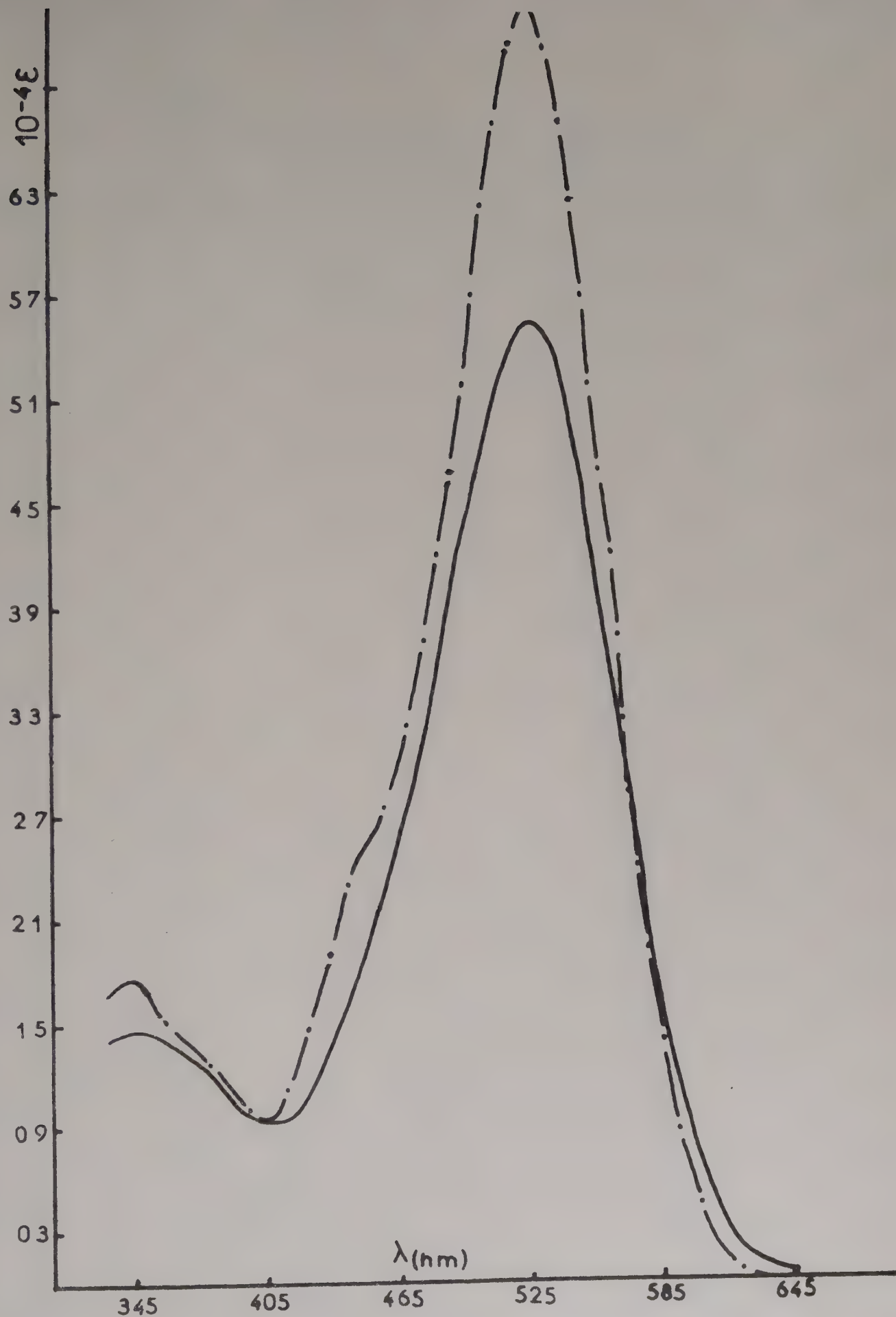
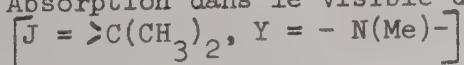


Fig. 6 - — : Absorption dans le visible du polymère Snq



.-. : Modèle issu de la condensation de A $[Y = -N(Me)-]$
avec 2 BT $\oplus$ (solvant = MeOH)

Fig.7 -

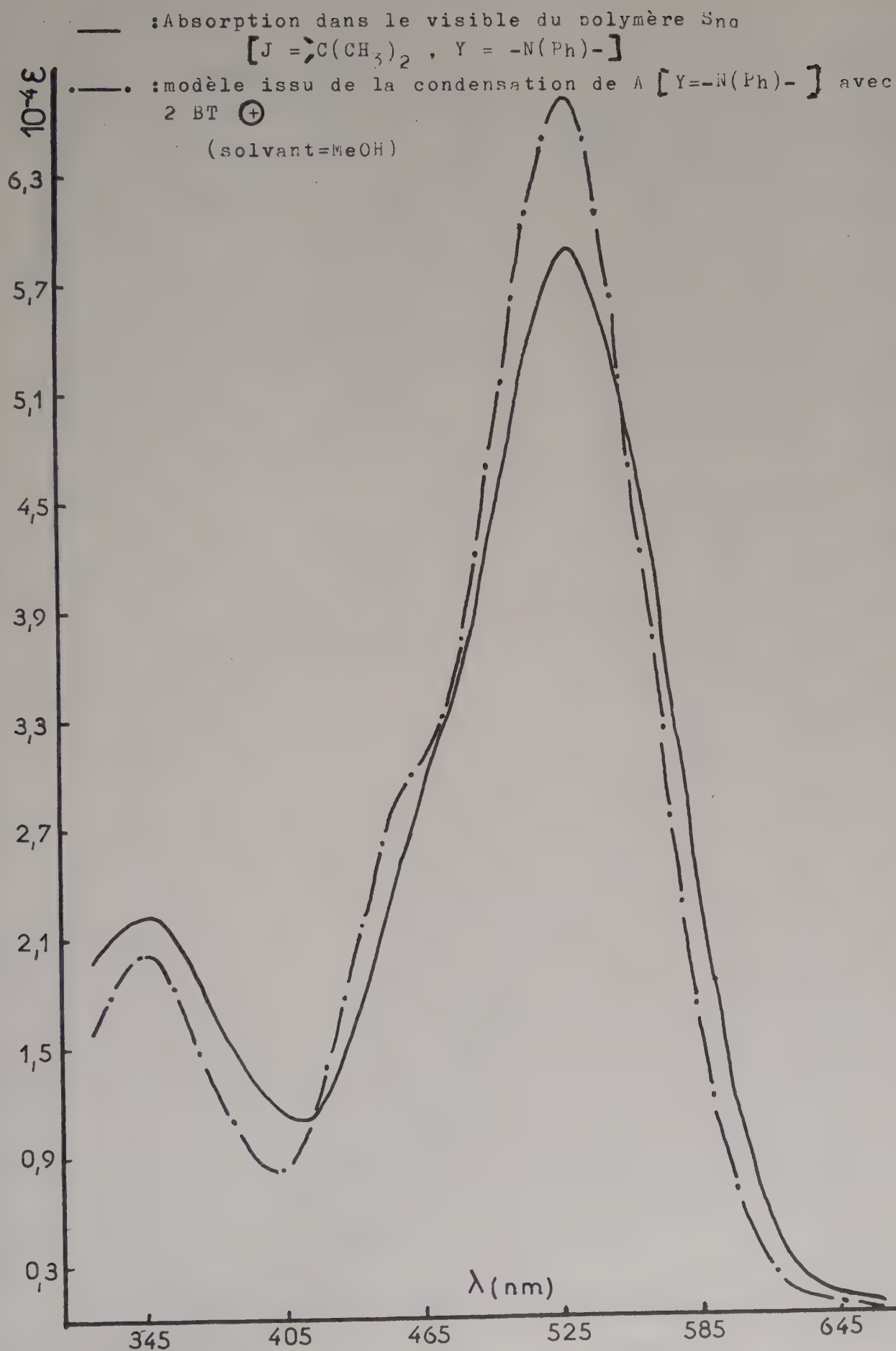
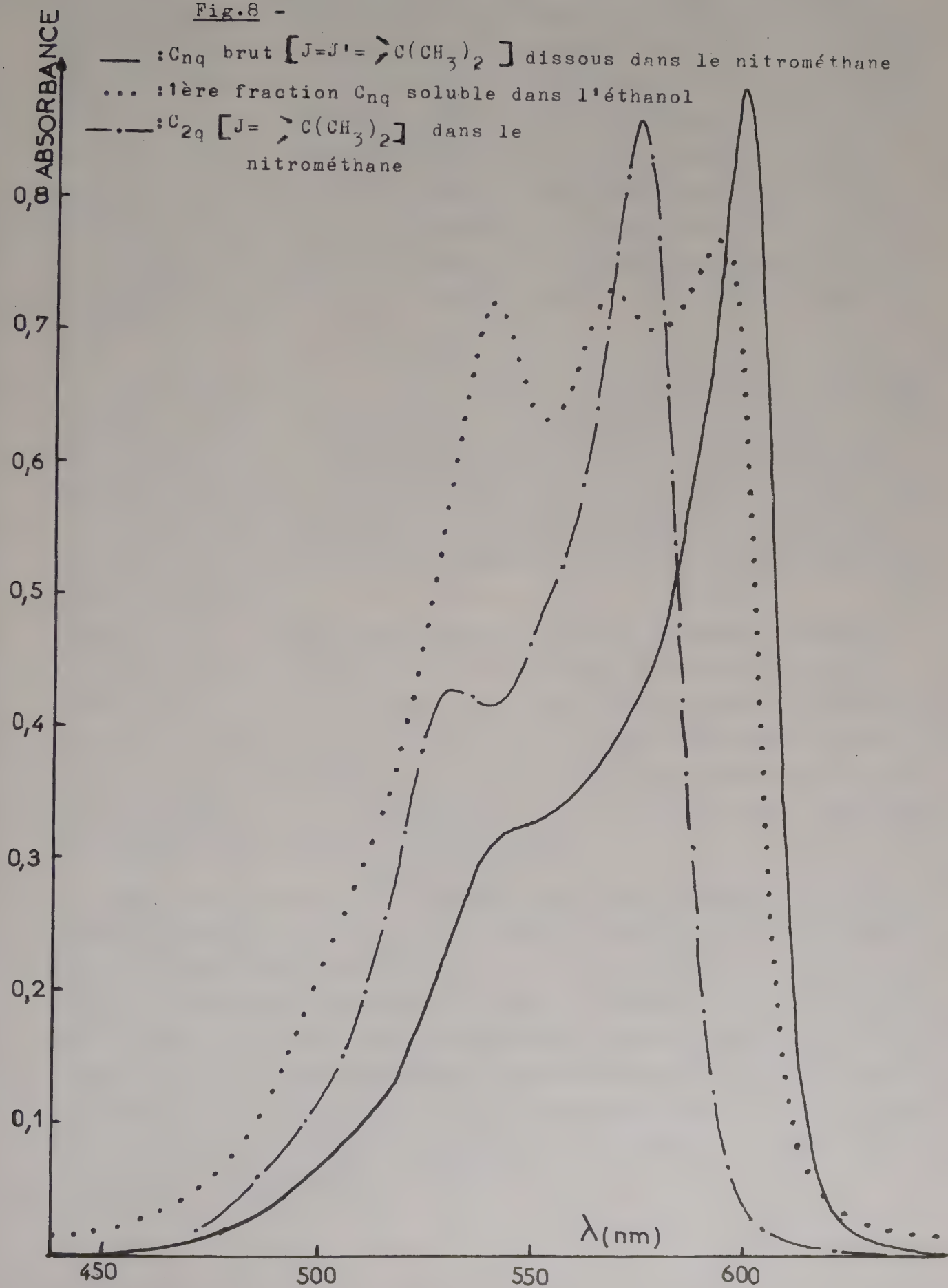


Fig.8 -



A ce jour, nous n'avons pas réussi à adapter les méthodes classiques de chimie macromoléculaire à la détermination des masses moléculaires moyennes des polycondensats Snq et Cnq. Les difficultés proviennent en partie de la coloration intense de ces composés et de leur caractère ionique (polyélectrolytes). C'est ainsi que des essais de caractérisation par tonométrie dans la D.M.F. n'ont pas abouti et que les mesures viscosimétriques dans ce même solvant n'ont pas donné de résultats reproductibles. L'échec de ces tentatives peut aussi s'expliquer par la dégradation progressive des polymères Snq et Cnq en solution dans la D.M.F., dégradation illustrée par les observations suivantes:

- Le polymère Snq $[J = \text{>C(CH}_3)_2; Y = -\text{N(Me)}-]$ perd ses qualités filmogènes quand on le maintient à chaud (100°C) dans la D.M.F. quelques heures après sa dissolution, ou quand on le soumet plusieurs fois aux opérations de dissolution-récupération. Cette évolution se traduit aussi par une chute de la viscosité spécifique et, dans le spectre électronique, par une intensification de l'absorption secondaire à 340 nm.

De même, et de manière plus rapide encore, le chauffage prolongé d'une solution du polymère Cnq $[J = \text{>C(CH}_3)_2]$ dans la D.M.F. ou la N-méthylpyrrolidone conduit à une décoloration sensible de la solution et le spectre d'absorption, initialement semblable à celui obtenu dans le nitrométhane ($\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$) évolue vers celui de la dithiacarbocyanine correspondante ($\lambda_{\text{max}} = 576 \text{ nm}$) avec une diminution progressive de l'intensité d'absorption.

Pour cette raison, la fragilité des films obtenus à partir des polymères Cnq $[J = \text{>C(CH}_3)_2]$ et Snq $[J = \text{>C(CH}_3)_2, Y = -\text{N(Me)}-(\text{CH}_2)_2-\text{N(Me)}- \text{ ou } -\text{N(Me)}-\text{Ph}-\text{N(Me)}-]$ et $[J = -\text{O}-, Y = -\text{N(Me)}-]$ ne doit pas être systématiquement interprétée comme le résultat d'un faible degré de polymérisation, car la dissolution d'échantillons correspondants dans la N-méthylpyrrolidone ou la diméthylformamide nécessite de chauffer plus longtemps et à une température plus élevée que pour les polycondensats Snq $[J = \text{>C(CH}_3)_2, Y = -\text{N(Me)}- \text{ ou } -\text{N(Ph)}-]$ relativement plus solubles.

.../...

- CONCLUSION -

En définitive, nous avons montré qu'il est possible de préparer des enchaînements macromoléculaires de motifs aminostyrylbenzothiazolium (polymères Snq) ou thiocarbo-cyanine (polymères Cnq) en opérant la polycondensation des sels B_{2q} avec les analogues difonctionnels du p.diméthylaminobenzaldéhyde (dialdéhydes A) et du formyl méthylène-2, éthyl-3 benzothiazoline (dialdéhydes F₁). Ces derniers monomères s'obtiennent aisément en appliquant la réaction de VILSMEIER-HAACK respectivement aux substrats Ph-(Y)-Ph, (Y = -N(Me)-, -N(Ph)- etc..) et sels quaternaires B_{2q}.

Nous avons effectivement préparé certains polymères Snq et Cnq en effectuant la polycondensation des sels B_{2q} [J = $\text{>C(CH}_3\text{)}_2$, -O-] avec les dialdéhydes A [Y = -N(Me)-, -N(Ph)-] et F₁ [J = $\text{>C(CH}_3\text{)}_2$] dans le tétrachloro-1,1,2,2 éthane à 130°C pendant 12 heures. Les polycondensats obtenus sont souvent solubles dans des solvants usuels (méthanol, nitrométhane, D.M.S.O., D.M.F. N-méthylpyrrolidone) et certains d'entre eux, notamment Snq [J = $\text{>C(CH}_3\text{)}_2$, Y = -N(Me)-, -N(Ph)-] conduisent à un film résistant par évaporation d'une solution du polymère dans la D.M.F.

Il convient, avant de poursuivre ce travail, d'adapter certaines techniques de mesure des masses moléculaires aux espèces nouvelles Snq et Cnq, ioniques et fortement colorées. La généralisation du procédé à d'autres monomères moins solubles et notamment aux termes B_{2q} les plus conjugués (J = -N=N-, —) nécessite la recherche d'autres solvants réactionnels ou, à défaut, l'amélioration des propriétés de solubilité des sels quaternaires.

Enfin, certains développements récents en synthèse hétérocyclique permettent d'envisager l'élaboration de macromolécules reproduisant le modèle supraconducteur de W.A.LITTLE (14,15).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail que nous venons de décrire montre qu'il est possible de reproduire sur les bis-(méthyl-2 benzothiazoles) de manière uni ou bilatérale la plupart des réactions présentées par le méthyl-2 benzothiazole.

Ainsi, les composés caractérisés par des jonctions très différentes comme la liaison directe, les atomes et groupements $-O-$, $-S-$, $-N=N-$, >SO_2 , >C=O , $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $\text{>C(CH}_3)_2$, pour les isomères -6,6' et : liaison directe, >SO_2 , >C=O , $-CH_2-$, pour les homologues -5,5', réagissent avec le sulfate de méthyle, les tosylates de méthyle et d'éthyle en donnant, suivant les conditions opératoires, un dérivé monoalcoylé B_{1q} et (ou) un dérivé dialcoylé B_{2q} . L'adoption de conditions expérimentales applicables à l'ensemble de la série homogène étudiée a mis en évidence le comportement particulier des dibenzothiazoles -6,6' à jonction azoïque et directe ($J = -N=N-$, $---$) dont la quaternisation de l'un des azotes cycliques s'accompagne d'une diminution sensible de la réactivité du deuxième site. Dans ces deux cas, et contrairement aux autres composés étudiés la réaction avec le sulfate de méthyle dans un solvant moyennement actif et à une température peu élevée (chloroforme à ébullition) conduit principalement au dérivé monoquaternisé; l'alcoylation du deuxième site azoté nécessite un solvant très actif dans ce genre de substitution ainsi qu'une température plus élevée (nitrométhane à ébullition). On peut attendre d'une étude cinétique qu'elle précise l'importance, manifestement inférieure, de l'interaction entre les deux fragments benzothiazoliques dans les autres modes de jonction.

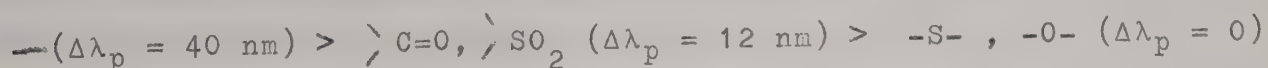
.../...

Nous avons ensuite condensé les sels quaternaires obtenus avec des réactifs complémentaires comme les anilino vinylbenzothiazolines et le p.diméthylaminobenzaldéhyde, ce qui nous a permis de constater la bi-réactivité de tous les ions bicycloammoniums B_{2q} dans les conditions usuelles de mise en oeuvre de ces réactions et d'isoler, en particulier, des colorants polyméthiniques cationiques à double motif thiocarbo-cyanine (C_{2q}) et amino-styryl-benzothiazolium (S_{2q}).

Parallèlement à ces synthèses et à l'observation de la réactivité des dibenzothiazoles, nous avons mis à profit la caractérisation spectroscopique des composés nouveaux obtenus pour étudier l'aptitude relative des atomes et groupements bivalents J à permettre une interaction électronique entre les fragments qu'ils relie.

D'une manière générale, la réunion en 6,6' s'est révélée plus efficace pour la transmission des effets électroniques qu'une soudure en 5,5' : dans ce dernier cas, une jonction potentiellement conjuguant comme la liaison directe ne diminue apparemment pas la réactivité d'une moitié de la molécule lorsque l'autre est alcoylée. Le découplage électronique partiel dans les structures pontées en 5,5' s'est aussi manifesté par la présence dans les spectres U.V. des composés B, B_{1q} et B_{2q} d'une bande qui rappelle par sa position et son intensité la transition p du chromophore central Ph-J-Ph. Surtout, les maximums d'absorption des composés C et S ainsi que leurs déplacements lors du passage $C_{1q} \longrightarrow C_{2q}$ et $S_{1q} \longrightarrow S_{2q}$ sont inférieurs à ceux des isomères -6,6'. La conclusion est que l'interaction électronique entre le noyau benzène et un cycle thiazole, thiazolium ou thiazoline $\longleftrightarrow$ thiazolium accolé se transmet principalement par l'azote hétérocyclique.

Dans la série homogène des dibenzothiazoles-6,6', la comparaison en spectroscopie électronique avec des modèles simples monobenzothiazoliques révèle, en se référant au déplacement bathochrome de la bande p, une conjugaison décroissant suivant la séquence:

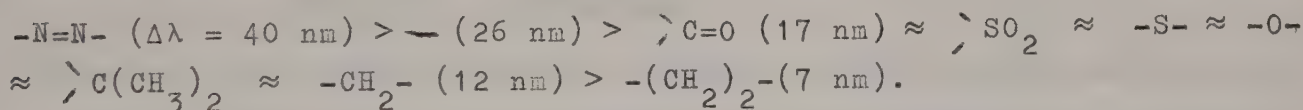


.../...

- L'étude de l'évolution des spectres électroniques lors du passage $B \longrightarrow B_{1q} \longrightarrow B_{2q}$ distingue les composés pontés directement ($J = \text{---}$) ou par le lien azoïque ($J = -N=N-$) dont le comportement demeure celui d'un chromophore unique. Pour ces mêmes jonctions, la conjugaison au sein de l'espèce B_{1q} apparaît aussi plus importante que dans les cations B_{2q} doublement chargés. L'aptitude conjuguant plus faible ou nulle des autres atomes et groupements atomiques J étudiés provoque une absorption isolée de chacun des deux fragments, incluant ou non la séparation centrale J ; en particulier, dans le cas extrême de la barrière $J = \text{alcoylidène}$, le spectre du monosel coïncide avec celui d'un mélange équimolaire de base B et de sel bis B_{2q} .

- Les colorants salins dérivés de B_{1q} et B_{2q} se sont révélés particulièrement bien adaptés à l'étude expérimentale de la conjugaison car leur absorption dans le visible permet de déceler des différences même très faibles dans le pouvoir conjuguant des jonctions. La réunion par J en 6,6' de deux unités thiocarbocyanines se traduit par le déplacement bathochrome du maximum principal par rapport au composé homologue à une seule chaîne triméthinique.

L'intensité du couplage observé décroît comme suit:



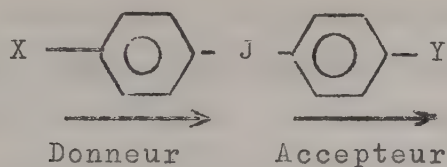
La famille des dérivés styryliques, après correction de "sensibilité" conduit à une séquence de conjugaison identique.

L'interaction entre les deux motifs thiocarbocyanines dans les composés C_{2q} se traduit aussi par l'apparition d'un deuxième maximum à plus basse longueur d'onde. L'absence de cette bande dans les isomères $C_{2q} - 5,5'$ conduit à penser que son intensité est reliée à l'orientation spatiale des chromophores latéraux comme dans la série des dicyanines benzodithiazoliques et les associations de certains colorants sensibilisateurs.

On peut se demander dans quelle mesure cette étude permet de prévoir le degré de conjugaison bilatérale dans d'autres constructions effectuées à partir des supports Ph-J-Ph. En général, les études expérimentales de la conjugaison font apparaître que les conclusions

.../...

en cette matière peuvent varier - parfois de manière importante - avec le système étudié et le mode d'investigation utilisé. Déjà, dans le cadre des systèmes dibenzothiazoliques, nous avons indiqué certaines relations d'ordre qui, tout en demeurant compatibles, ne donnent pas la même appréciation quantitative de l'aptitude relative des atomes et groupements J à coupler deux chromophores. Nous pensons que la tendance indiquée par ces séquences et par nos autres observations est surtout applicable à la réunion de fragments identiques, globalement attracteurs d'électrons. Elle peut être généralisée aux systèmes non symétriques dans la mesure - confirmée par l'expérience - où les atomes et groupements capables de coupler deux chromophores identiques sont aussi les plus aptes à assurer le transfert électronique entre deux cycles inégalement pourvus en électrons du fait, par exemple, de la présence d'un substituant donneur sur l'un et accepteur sur l'autre.



Mais certains éléments qui ne montrent pas de tendance particulière à coupler deux chromophores identiques sont capables de promouvoir une interaction électronique importante entre un donneur et un accepteur potentiels d'électrons. Tel est le cas du soufre qui, à l'état de sulfure, peut jouer ce rôle de "pompe à électrons" par son doublet 3p libre (S donneur) et ses orbitales 3d vacantes (S accepteur).

D'un autre côté, les séquences de conjugaison précédentes sont issues de l'étude de spectres électroniques qui font intervenir l'état excité des molécules. Or, il est généralement constaté que les mécanismes de transmission électronique acquièrent une importance différente selon que l'investigation expérimentale porte sur la molécule à l'état réactionnel, fondamental (I.R., R.M.N., moments dipolaires, etc..) ou excité (spectres électroniques). Néanmoins, l'observation de la réactivité des dibenzothiazoles au niveau de l'azote

trigonal a confirmé les liens azoïque et direct comme les plus conjuguants. De même, l'étude par R.M.N. a mis en évidence le comportement particulier, dans le cadre de la série étudiée, de ces mêmes fonctions, en rapport sans doute avec leur perméabilité plus grande aux transferts électroniques.

L'ensemble de ce travail a été accompli dans la perspective future de préparation de polymères conjugués dotés de propriétés optiques ou électriques particulières. La bi-réactivité des monomères B_{2q} nous a incité à entreprendre la synthèse d'enchaînements macromoléculaires de motifs thiocarbocyanines (C_{nq}) et aminostyrylbenzothiazolium (S_{nq}) dont les modèles C_{2q} et S_{2q} permettent de prévoir en partie la solubilité et le degré de conjugaison. Nous avons obtenu des dialdéhydes complémentaires en appliquant la réaction de VILSMEIER-HAACK aux sels quaternaires B_{2q} et aux substrats $Ph-(Y)-Ph$ ($Y = -N(Me)-$, $-N(Ph)-$, $-N(Me)-(CH_2)_2-N(Me)-$, $-N(Me)-Ph-N(Me)-$).

En opérant dans le tétrachloro-1,1,2,2 éthane à $130^\circ C$ pendant 12 heures, nous avons préparé deux polycondensats S_{nq} ($J = \text{>C(CH}_3\text{)}_2$, $Y = -N(Me)-$, $-N(Ph)-$) filmogènes et solubles dans des solvants courants ainsi qu'un polymère C_{nq} ($J = J' = \text{>C(CH}_3\text{)}_2$) moins soluble. La généralisation du procédé, notamment aux monomères les plus aptes à apporter la polyconjugaison ($J = -N=N-$, $---$) qui sont aussi les moins solubilisants nécessite la recherche d'autres solvants réactionnels et éventuellement la préparation de sels quaternaires B_{2q} plus solubles. De même, la polycondensation des sels B_{2q} avec les dialdéhydes issus de la biformylation en 2 du méthyl-2 benzothiazole et du cation diméthyl-2,3 benzothiazolium, nécessite une investigation supplémentaire en raison de la fragilité des pentaméthine-cyanines et néocyanines ainsi formées. Ces dialdéhydes et analogues hétérocycliques dont la synthèse a été très récemment mise au point ouvrent aussi des perspectives nouvelles dans le domaine des polymères organiques ~~semi~~-conducteurs.

the 19th of March, 1876, at 10 o'clock, A.M.,
at the residence of the undersigned, in the city of
New York, a certain deed of gift, bearing date of the 1st day of
March, 1876, was presented to me, and I read the same, and found
it to be a deed of gift, in and to the said city of New York, of
certain real estate, to wit: of the premises described in the
said deed, and of the same I am duly and lawfully qualified to
act as a witness.

I, the undersigned, do hereby certify that the said deed of gift
is a true and correct copy of the original thereof, as the same
was presented to me, and that the same is a true and correct
copy of the original thereof, as the same was presented to me.

In testimony whereof, I have hereunto set my hand and the seal
of the said city of New York, at the City Hall, in the City of
New York, this 19th day of March, 1876.

PARTIE EXPERIMENTALE

- Les points de fusion ont été mesurés sur le banc de KÖFLER ou exceptionnellement au microscope chauffant REICHERT pour les températures supérieures à 260°C.
- Les spectres d'absorption dans l'U.V. et le visible ont été enregistrés avec un appareil BECKMAN DK 2A; les spectres infra-rouge l'ont été avec un spectrophotomètre UNICAM SP-1200, et ceux de R.M.N. avec l'IS-100 JEOL.
- La totalité des analyses élémentaires a été effectuée au laboratoire par Mme GEOFFROY-JAMBU. Qu'elle trouve ici l'expression de nos vifs remerciements pour sa précieuse collaboration.
- Cette partie présente uniquement les synthèses effectuées à partir des dibenzothiazoles. La préparation de ces derniers figure dans un mémoire antérieur (8).

I- PREPARATION DES SELS QUATERNAIRES DES DIBENZOTHAZOLES.

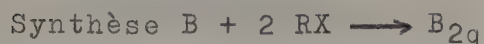
1 - Sels d'ammonium bis-quaternaires.

1.1. Bis-méthylsulfates. Formule B_{2q} où $R = CH_3$ et $X^{\ominus} = CH_3SO_4^{\ominus}$

La base B est dissoute à chaud dans le minimum de solvant (nitrométhane pour J-6,6' = -N=N-, — et J-5,5' = $>SO_2$; chloroforme dans les autres cas) et on ajoute 2,5 équivalents molaires (excès) de sulfate diméthylique fraîchement distillé. En maintenant sous agitation et à reflux du solvant, il apparaît progressivement un précipité cristallin. Après avoir poursuivi la réaction pendant environ 30 mn pour J-6,6' = -N=N-, — et J-5,5' = $>SO_2$, une heure pour J = -O-, -S-, -CH₂-, -(CH₂)₂-, $>C(CH_3)_2$, et deux heures pour J = $>SO_2$, $>C=O$, on isole le précipité par filtration et le lave au chloroforme. Les sels bis ainsi obtenus se présentent dans un état de pureté quasi analytique. Eventuellement, on peut les recristalliser dans les solvants ou mélanges indiqués dans le tableau II_b suivant qui complète le tableau II (chapitre II). Les rendements sont supérieurs à 95%. Dans le tableau II_{bis} sont également donnés les résultats de l'analyse élémentaire ainsi que les températures de décomposition relevées sur banc de KÖFLER après environ 2 mn de séjour.

.../...

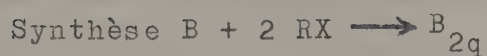
Tableau II bis



- Solvants de recristallisation des sels B_{2q}
- Températures de fusion (décomposition)
- Analyse élémentaire.

J'en 6,6'	R = CH ₃ X = CH ₃ SO ₄	R = CH ₃ X = Tos.	R = C ₂ H ₅ X = Tos.
\ SO ₂	MeOH+H ₂ O; AcOH 290°C N%Th=4,57 Tr=4,74 S%Th=26,14 Tr=26,07 (M=612)	MeOH 280°C N%Th=3,82 Tr= 3,83 S%Th=21,86 Tr=21,65 (M=732)	EtOH 260°C N%Th= 3,68 Tr=3,74 S%Th=21,05 Tr=21,06 (M=760)
\ C=O	MeOH 210°C N%Th= 4,86 Tr= 4,82 S%Th=22,22 Tr=22,07 (M=576)	MeOH 270°C N%Th=4,02 Tr= 4,02 S%Th=18,39 Tr=18,03 (M=696)	
-N=N-	CH ₃ NO ₂ 200°C N%Th= 9,72 Tr= 9,70 S%Th=22,22 Tr=22,34 (M=576)		
—	MeOH + H ₂ O 270°C N%Th= 5,11 Tr= 5,13 S%Th=23,36 Tr=23,33 (M=548)	MeOH + EtOH 263°C N%Th= 4,19 Tr= 4,17 S%Th=19,16 Tr=18,94 (M=668)	Nitro-1 propane, CHCl ₃ 120°C N%Th= 4,02 Tr= 4,01 S%Th=18,39 Tr=18,29 (M=696)
-S-	MeOH 235°C N%Th= 4,83 Tr= 4,87 S%Th=27,59 Tr=27,43 (M=580)	MeOH 248°C N%Th= 4,00 Tr= 4,00 S%Th=22,86 Tr=22,93 (M=700)	
-O-	Lavage CHCl ₃ chaud 165°C N%Th= 4,96 Tr= 4,90 S%Th=22,69 Tr=22,18 (M=564)	EtOH + MeOH 245°C N%Th= 4,09 Tr= 4,08 S%Th=18,71 Tr=18,51 (M=684)	Chloroforme+Acétone 176°C N%Th= 3,93 Tr= 3,91 S%Th=17,98 Tr=17,70 (M=712)
-CH ₂ -	EtOH 165°C N%Th= 4,98 Tr= 4,97 S%Th=22,77 Tr=22,91 (M=562)	EtOH 250°C N%Th= 4,10 Tr= 4,10 S%Th=18,77 Tr=18,67 (M=682)	Acétonitrile+Acétone 170°C N%Th= 3,94 Tr= 3,83 S%Th=18,03 Tr=18,00 (M=710)
-(CH ₂) ₂ -		EtOH 260°C N%Th= 4,02 Tr= 4,02 S%Th=18,39 Tr=18,38 (M=696)	
\ C(CH ₃) ₂	MeOH + EtOH 245°C N%Th= 4,74 Tr= 4,75 S%Th=21,69 Tr=21,50 (M=590)		Isopropanol 215°C N%Th= 3,79 Tr= 3,81 S%Th=17,34 Tr=17,30 (M=738)

Tableau II bis (fin)



- Solvants de recristallisation des sels B_{2q}
- Températures de fusion (décomposition)
- Analyse élémentaire.

J en 5,5'	R=CH ₃ X = CH ₃ SO ₄	R=CH ₃ X = Tos.	R=C ₂ H ₅ X = Tos.
>SO ₂	CH ₃ NO ₂ , MeOH 210°C N%Th= 4,57 Tr= 4,58 S%Th=26,14 Tr=25,99 (M=612)	EtOH 265°C N%Th= 3,82 Tr= 3,86 S%Th=21,86 Tr=21,90 (M =732)	EtOH 250°C N%Th= 3,68 Tr= 3,68 S%Th=21,05 Tr=21,18 (M=760)
>C=O	MeOH 220°C N%Th= 4,86 Tr= 4,84 S%Th=22,22 Tr=22,09 (M=576)		
—	MeOH 290°C N%Th= 5,11 Tr= 5,18 S%Th=23,36 Tr=23,52 (M=548)		
-CH ₂ -	EtOH 248°C N%Th= 4,98 Tr= 5,03 S%Th=22,78 Tr=22,65 (M=562)		

1.2. Bis-tosylates. Formule B_{2q} où $R = CH_3$ et $X^{\ominus} = Tos^{\ominus}$

On mélange 1 mole de base B et 2,5 moles de p.toluène sulfonate de méthyle et on maintient sous agitation dans un bain d'huile porté à 110°C. La fin de la réaction est indiquée par la prise en masse du milieu. Le solide est désagrégué par de l'acétone, séparé par filtration et lavé au chloroforme. La recristallisation (avec, éventuellement, décoloration au noir végétal activé) peut s'effectuer dans les solvants indiqués dans le tableau II_{bis}. Les rendements sont de l'ordre de 90%. Nous n'avons pas réussi à isoler le sel B_{2q} correspondant à $J = -N=N-$; on observe bien une réaction très vive après quelques minutes de chauffage, mais la prise en masse n'a pas lieu et nous ne sommes pas parvenu à extraire un produit pur de la masse visqueuse ainsi obtenue.

1.3. Bis-tosylates. Formule B_{2q} où $R = C_2H_5$ et $X^{\ominus} = Tos^{\ominus}$

La fusion de 1 mole de base avec 3 moles (excès) de p.toluène sulfonate d'éthyle est effectuée à 130°C pendant environ 2 heures pour $J-6,6' = \text{>SO}_2, -O-, \text{>C(CH}_3)_2, -CH_2-$ et $J-5,5' = \text{>SO}_2$ et à 115°C pendant environ 4 h. pour $J-6,6' = \text{---}$. Le solide obtenu en refroidissant est désagrégué par l'acétone ou l'éther de pétrole (pour $J = -O-$, mettre auparavant le produit dans du benzène à 70°C pendant 15 mn et filtrer) et recristallisé avec décoloration au noir végétal activé dans les solvants indiqués dans le tableau II_{bis}. Afin d'éliminer le solvant qui reste souvent fixé au sel ainsi purifié - notamment pour $J = -O-$ et $\text{>C(CH}_3)_2$ - on peut maintenir le produit en suspension dans le nitro-2 propane porté à 90°C pendant environ 45 mn. Les rendements sont de l'ordre de 75%.

2. Sels d'ammonium mono-quaternaires

2.1. Méthyl Sulfates. Formule B_{1q} où $R = CH_3$ et $X^{\ominus} = CH_3SO_4^{\ominus}$

La base est dissoute à chaud dans le minimum de chloroforme et on ajoute l'équivalent molaire de sulfate diméthylrique. Les temps de réaction et les méthodes de séparation des trois composés B, B_{1q} et B_{2q} généralement présents dans le mélange final (sauf pour $J = -N=N-$ et ---) ainsi que les rendements obtenus sont indiqués dans le chapitre II. Le tableau I_{bis} rassemble les points de fusion (avec décomposition) et l'analyse élémentaire des monométhyl sulfates préparés.

2.2. Tosylates. Formule B_{1q} où $R = CH_3$ et $X^{\ominus} = Tos^{\ominus}$

Pour $J-6,6' = \text{>SO}_2, \text{>C=O}, -S-, -O-, -CH_2-$ et $J-5,5' = \text{>SO}_2$ nous avons mélangé mole à mole la base B et le p.toluène sulfonate de méthyle et porté l'ensemble sous agitation à 120°C jusqu'à la prise en masse du milieu.

Pour $J = \text{---}, (CH_2)_2, \text{>C(CH}_3)_2-$ nous avons opéré dans le chloroforme porté à ébullition; cette méthode peut aussi être utilisée dans les cas $J = -O-$ et $-CH_2-$

.../...

TABLEAU I bis



- solvants de recristallisation des sels B_{1q}
- températures de fusion(décomposition)
- Analyse élémentaire

J en 6,6'	R = CH ₃ X = CH ₃ SO ₄	R = CH ₃ X = Tos.
$\diagup$ SO ₂		EtOH 230°C N% Th = 5,13 Tr. = 5,18 S% Th = 23,44 Tr. = 23,53 (M = 546)
$\diagup$ C=O		EtOH 212°C N% Th = 5,49 Tr. = 5,59 S% Th = 18,82 Tr. = 18,86 (M = 510)
-N=N-	MeOH 180°C N% Th = 12,44 Tr. = 12,44 S% Th = 21,33 Tr. = 21,41 (M = 450)	
—	MeOH 215°C N% Th = 6,63 Tr. = 6,57 S% Th = 22,75 Tr. = 22,96 (M = 422)	EtOH 264°C N% Th = 5,81 Tr. = 5,77 S% Th = 19,92 Tr. = 19,64 (M = 482)
-S-		EtOH 190°C N% Th = 5,45 Tr. = 5,48 S% Th = 24,90 Tr. = 24,64 (M = 514)
-O-	Chloroforme+Acétone 170°C N% Th = 6,39 Tr. = 6,26 S% Th = 21,92 Tr. = 21,91 (M = 438)	Acétone 198°C N% Th = 5,62 Tr. = 5,33 S% Th = 19,28 Tr. = 19,25 (M = 498)
-CH ₂ -	Chloroforme+ Acétone 178°C N% Th = 6,42 Tr. = 6,54 S% Th = 22,02 Tr. = 22,14 (M = 436)	Isopropanol 228°C N% Th = 5,64 Tr. = 5,57 S% Th = 19,35 Tr. = 19,38 (M = 496)
-(CH ₂) ₂ -		EtOH 195°C N% Th. = 5,49 Tr. = 5,40 S% Th. = 18,82 Tr. = 18,74 (M = 510)

.../...

Tableau I bis(fin)



- solvants de recristallisation des sels B_{1q}
- températures de fusion(décomposition)
- Analyse élémentaire,

J en 5,5'	$R = CH_3$ $X = CH_3SO_4$	$R = CH_3$ $X = Tos.$
$\diagup SO_2$		EtOH + Acétone 250°C N% Th = 5,13 Tr.= 4,89 S% Th =23,44 Tr.=22,87 C% Th =52,75 Tr.=52,18 (M = 546)
$\diagup C=O$	Chloroforme + Acétone 170°C N% Th = 6,22 Tr.= 6,15 S% Th =21,33 Tr.=20,91 C% Th =50,67 Tr.=50,77 (M = 450)	
—	Alcool + Acétone 205°C N% Th = 6,63 Tr.= 6,51 S% Th =22,75 Tr.=22,34 (M = 422)	

La séparation des trois constituants B, B_{1q} et B_{2q} du mélange réactionnel final s'opère comme pour les analogues mono méthyl sulfates : le chloroforme bouillant (et aussi l'acétone pour J = -O-, $\text{>C(CH}_3)_2$) sépare le sel bis en extrayant la base et le mono-sel. Ce dernier mélange isolé sous forme solide par évaporation du solvant ou par dilution à l'éther de pétrole est ensuite traité par du benzène chaud qui dissout la base.

La recristallisation (avec éventuellement décoloration au noir végétal activé) peut s'effectuer dans les solvants indiqués dans le tableau I_{bis}.

II - PRODUITS DE CONDENSATION DES SELS QUATERNAIRES.

1.a . Di-thiacarbocyanines. Formule C_{2q} avec R = CH₃ et X[⊖] = CH₃SO₃[⊖] ou Tos[⊖]

On dissout dans le minimum d'acide acétique 10⁻³ mole de sel B_{2q}. Dans les cas de faible solubilité du sel quaternaire, on opère avec une suspension de la même quantité de sel quaternaire dans environ 10 ml d'acide acétique. A cette solution ou suspension, on ajoute 0,75 g (2,5.10⁻³ mole) de p.chlorophényl imino éthylidène-2, méthyl-3 benzo-thiazoline, préparé selon la méthode mise au point par P.LOCHON (87). Le mélange est porté à 80°C et on y introduit, en agitant, 5 ml d'anhydride acétique. Le sel quaternaire resté en suspension se dissout alors complètement. Après quelques minutes de réaction, il se forme en général un précipité abondant. Le chauffage est poursuivi pendant 1 h. Après refroidissement, le milieu réactionnel prend en masse dans tous les cas sauf pour J = $\text{>C(CH}_3)_2$. Le précipité est séparé par filtration (ajouter un peu d'acide acétique pour faciliter cette opération), lavé abondamment avec de l'acétone chaude, puis rincé avec un peu d'alcool.

On peut recristalliser les dithiacarbocyanines ainsi obtenues dans les solvants indiqués au tableau IX_{bis}, mais dans de nombreux cas (notamment J = -N=N-) nous les avons purifiées par des lavages répétés au méthanol chaud ou au nitrométhane. Avant l'analyse élémentaire, la pureté de ces composés peut être contrôlée par chromatographie sur un film KODAK 541 V (éluant: DMF) ou KODAK 301 V (éluant: nitrométhane) d'une solution dans le D.M.F. froid afin de s'assurer de l'absence du produit de condensation unilatérale. Un second moyen rapide est l'examen spectroscopique des fractions de lavage par le méthanol, l'éthanol ou le nitrométhane qui présentent un profil et un maximum d'absorption invariants quand le produit est totalement purifié.

Le tableau IX_{bis} rassemble les résultats de l'analyse élémentaire; les maximums d'absorption dans le visible sont donnés dans le tableau IX du chapitre IV.

1.b. Mono-thiacarbocyanines. Formule C_{1q} avec R = CH₃ et X[⊖] = CH₃SO₃[⊖] ou Tos[⊖].

Le mode opératoire est le même que précédemment en partant de 2.10⁻³ mole de sel B_{1q}. Pour les jonctions $\text{>C(CH}_3)_2$, -CH₂-, -O- on n'observe pas de précipité à l'issue de la réaction. On dilue alors le milieu réactionnel par de l'acétone qui provoque la précipitation du produit recherché.

.../...

Tableau IX bis
Thiacarbocyanines C_{1q} et C_{2q}

C _{1q}			C _{2q}		
J en 6,6'	Anion	Solvant de recrist. Analyse	Anion	Solvant de recrist. Analyse	
\ SO ₂	Tos [⊖]	MeOH N%Th= 5,84 Tr= 5,77 S%Th=22,25 Tr=21,67 C%Th=56,74 Tr=56,45 (M=719)	Tos [⊖]	(AcOH), lavage MeOH N%Th= 5,19 Tr= 5,05 S%Th=20,78 Tr=20,87 (M=1078)	
\ C=O	Tos [⊖]	MeOH N%Th= 6,15 Tr= 6,19 S%Th=18,74 Tr=18,39 (M=683)	Tos [⊖]	(AcOH), lavage MeOH N%Th= 5,37 Tr= 5,29 S%Th=18,43 Tr=18,18 (M=1042)	
-N=N-	CH ₃ SO ₄ [⊖]	MeOH N%Th=11,24 Tr=11,44 S%Th=20,55 Tr=19,73 (M=623)	CH ₃ SO ₄ [⊖]	lavage CH ₃ NO ₂ N%Th=9,11 Tr=9,67 S%Th=20,82 Tr=20,52 C%Th=52,06 Tr=52,47 (M=922)	
—	CH ₃ SO ₄ [⊖]	MeOH N%Th= 7,06 Tr= 7,02 S%Th=21,51 Tr=21,14 (M=595)	CH ₃ SO ₄ [⊖]	(CH ₃ NO ₂), lavage MeOH N%Th= 6,26 Tr= 6,19 S%Th=21,48 Tr=21,09 (M=894)	
-S-	Tos [⊖]	MeOH N%Th= 6,11 Tr= 6,09 S%Th=23,29 Tr=22,54 C%Th=59,39 Tr=58,70 (M=687)	Tos [⊖]	AcOH N%Th= 5,35 Tr= 5,63 S%Th=21,41 Tr=21,16 (M=1046)	
-O-	CH ₃ SO ₄ [⊖]	EtOH, Acétone N%Th= 6,87 Tr= 6,82 S%Th=20,95 Tr=20,76 (M=611)	Tos [⊖]	MeOH N%Th= 5,44 Tr= 5,43 S%Th=18,64 Tr=18,03 C%Th=60,58 Tr=59,04 (M=1030)	
-CH ₂ -	Tos [⊖]	EtOH N%Th= 6,28 Tr= 6,35 S%Th=19,13 Tr=18,99 (M=669)	Tos [⊖]	MeOH N%Th= 5,45 Tr= 5,45 S%Th=18,68 Tr=18,31 (M=1028)	
-(CH ₂) ₂ -	Tos [⊖]	MeOH N%Th= 6,15 Tr= 6,00 S%Th=18,74 Tr=18,73 (M=683)	CH ₃ SO ₄ [⊖]	Lavage AcOH N%Th= 6,07 Tr= 5,98 S%Th=20,82 Tr=20,47 (M=922)	
C(CH ₃) ₂	Tos [⊖]	EtOH N%Th= 6,03 Tr= 5,85 S%Th=18,36 Tr=18,10 (M=697)	Tos [⊖]	EtOH N%Th= 5,30 Tr= 5,44 S%Th=18,18 Tr=18,26 C%Th=62,50 Tr=62,54 (M=1056)	

.../...

Tableau IX bis (fin)

Thiacarbocyanines C_{1q} et C_{2q}

	C _{1q}		C _{2q}	
J en 5,5'	Anion	Solvant de recrist. Analyse	Anion	Solvant de recrist. Analyse
\ SO ₂			Tos [⊖]	AcOH N%Th= 5,19 Tr= 5,39 S%Th=20,78 Tr=20,45 (M=1078)
\ C=O	CH ₃ SO ₄ [⊖]	EtOH N%Th= 6,74 Tr= 6,63 S%Th=20,55 Tr=20,21 (M=623)	CH ₃ SO ₄ [⊖]	Lavage AcOH N%Th= 6,07 Tr= 6,07 S%Th=20,82 Tr=20,53 (M=922)
—	CH ₃ SO ₄ [⊖]	EtOH N%Th= 7,06 Tr= 6,91 S%Th=21,51 Tr=21,31 (M=595)	CH ₃ SO ₄ [⊖]	MeOH N%Th= 6,26 Tr= 6,16 S%Th=21,48 Tr=20,88 C%Th=53,63 Tr=52,67 (M=894)
-CH ₂ -			CH ₃ SO ₄ [⊖]	MeOH N%Th= 6,17 Tr= 6,10 S%Th=21,14 Tr=20,33 C%Th=54,18 Tr=54,04 (M=908)

Tableau XI bis

Dérivés styryliques S_{1q} et S_{2q}

S _{1q}			S _{2q}	
J en 6,6'	Anion	Solvant de recrist. Analyse	Anion	Solvant de recrist. Analyse
$\diagup \text{SO}_2$	Tos [⊖]	MeOH N%Th= 6,20 Tr= 6,07 S%Th=18,91 Tr=18,63 (M=677)	Tos [⊖]	lavage MeOH N%Th= 5,63 Tr= 5,64 S%Th=16,10 Tr=16,11 (M=994)
$\diagup \text{C=O}$	Tos [⊖]	EtOH N%Th= 6,55 Tr= 6,53 S%Th=14,98 Tr=14,93 (M=641)	CH ₃ SO ₄ [⊖]	MeOH N%Th= 6,68 Tr= 6,66 S%Th=15,27 Tr=15,36 (M=838)
-N=N-	CH ₃ SO ₄ [⊖]	MeOH N%Th=12,05 tr=12,35 S%Th=16,52 Tr=16,41 (M=581)	CH ₃ SO ₄ [⊖]	CH ₃ NO ₂ , MeOH N%Th=10,02 Tr=10,47 S%Th=15,27 Tr=15,03 (M=838)
—	CH ₃ SO ₄ [⊖]	MeOH N%Th= 7,59 Tr= 7,67 S%Th=17,36 Tr=17,09 (M=553)	CH ₃ SO ₄ [⊖]	MeOH N%Th= 6,91 Tr= 7,45 S%Th=15,80 Tr=15,46 (M=810)
-S-	Tos [⊖]	EtOH N%Th= 6,51 Tr= 6,50 S%Th=19,84 Tr=19,37 (M=645)	Tos [⊖]	MeOH N%Th= 5,82 Tr= 5,74 S%Th=16,63 Tr=16,61 (M=962)
-O-	CH ₃ SO ₄ [⊖]	EtOH N%Th= 7,38 Tr= 7,26 S%Th=16,87 Tr=16,40 (M=569)	Tos [⊖]	EtOH, MeOH N%Th= 5,92 Tr= 5,78 S%Th=13,53 Tr=13,13 (M=946)
-CH ₂ -	Tos [⊖]	EtOH N%Th= 6,70 Tr= 6,72 S%Th=15,31 Tr=15,19 (M=627)	CH ₃ SO ₄ [⊖]	MeOH N%Th= 6,80 Tr= 6,85 S%Th=15,53 Tr=15,51 (M=824)
-(CH ₂) ₂ -	Tos [⊖]	EtOH N%Th= 6,55 Tr= 6,46 S%Th=14,97 Tr=14,83 (M=641)	CH ₃ SO ₄ [⊖]	MeOH N%Th= 6,68 Tr= 6,63 S%Th=15,27 Tr=15,26 (M=838)
$\diagup \text{C}(\text{CH}_3)_2$	Tos [⊖]	EtOH, Acétone N%Th= 6,42 Tr= 6,44 S%Th=14,68 Tr=14,55 (M=654)	CH ₃ SO ₄ [⊖]	MeOH N%Th= 6,57 Tr= 6,60 S%Th=15,02 Tr=14,77 (M=852)

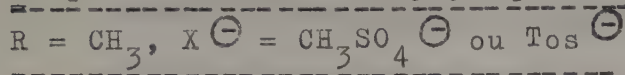
.../...

Tableau XI bis (fin)

Dérivés styryliques S_{1q} et S_{2q}

S _{1q}			S _{2q}	
J en 5,5	Anion	Solvant de recrist. Analyse	Anion	Solvant de recrist. Analyse
$\diagup \text{SO}_2$			Tos [⊖]	MeOH N%Th= 5,63 Tr= 5,74 S%Th=16,10 Tr=15,68 (M=994)
$\diagup \text{C=O}$	CH ₃ SO ₄ [⊖]	EtOH N%Th= 7,23 Tr= 7,22 S%Th=16,52 Tr=16,47 (M=581)	CH ₃ SO ₄ [⊖]	EtOH N%Th= 6,68 Tr= 6,86 S%Th=15,27 Tr=15,48 (M=838)
—	CH ₃ SO ₄ [⊖]	EtOH N%Th= 7,59 Tr= 7,61 S%Th=17,36 Tr=17,45 (M=553)	CH ₃ SO ₄ [⊖]	MeOH N%Th= 6,91 Tr= 6,72 S%Th=15,80 Tr= 15,94 (M=810)
—CH ₂ —			CH ₃ SO ₄ [⊖]	EtOH N%Th= 6,80 Tr= 6,95 S%Th=15,53 Tr=15,51 (M=824)

2. Composés mono et bistyryliques. Formules S_{1q} et S_{2q} avec



A une solution ou suspension de 10^{-3} mole de sel B_{2q} ou $2 \cdot 10^{-3}$ mole de B_{1q} dans environ 15 ml d'alcool absolu, on ajoute 0,45 g ($3 \cdot 10^{-3}$ mole) de p.diméthylaminobenzaldéhyde. Le mélange est maintenu à l'ébullition et sous agitation pendant environ 1 h. Le composé recherché précipite en général dans le milieu réactionnel, sinon on le récupère en concentrant le milieu et en refroidissant à 0°C. Les solvants de recristallisation ainsi que les résultats de l'analyse élémentaire sont rassemblés dans le tableau XI_{bis} qui complète le tableau XI des maximums d'absorption dans le visible.

III - POLYCONDENSATION

1 - Synthèse de monomères complémentaires des sels B_{2q}

1.1.- Monomères dianilino-vinyl-iques.

- Méthylène-6,6' bis [(p-chlorophényliminoéthylidène)-2 méthyl-3 benzothiazoline]

Cette synthèse a été effectuée en appliquant le mode opératoire mis au point par P.LOCHON (87) pour les sels d'hétérocycloammoniums monofonctionnels, au mélange: 5,62 g (10^{-2} mole) de bisméthyl sulfate B_{2q} (J = -CH₂-, R = CH₃), 2,56 g de p.chloroaniline ($2 \cdot 10^{-2}$ mole) et 6,6 ml ($4 \cdot 10^{-2}$ mole) d'orthoformiate d'éthyle.

- Le dérivé recherché est extrait au benzène. Le produit recueilli par concentration ou dilution à l'éther de pétrole de la solution benzénique est redissous dans la quantité minimale de pyridine chaude, puis chromatographié sur une colonne d'alumine. L'éluat jaune est dilué par l'eau à chaud, ce qui provoque la précipitation du dérivé dianilino-vinyl-ique recherché. Le rendement est de l'ordre de 20%.

F = 226°C; λ_{max} (EtOH) = 410 nm

Analyse: C₃₃H₂₆N₄S₂Cl₂ = 613

Calculé %	:	N = 9,13	S = 10,44	Cl = 11,58
Trouvé %	:	9,23	10,37	11,47

- Bis-6,6' [(p.chlorophényliminoéthylidène)-2,méthyl-3 benzothiazoline]

Nous avons utilisé une deuxième méthode pour l'obtention des dérivés anilino-vinyl-iques, également indiquée par P.LOCHON (87), à partir de 5,48 g (10^{-2} mole) de sel B_{2q} (J = —, R = CH₃, X[⊖] = CH₃SO₄[⊖]), 13,25 g ($5 \cdot 10^{-2}$ mole) de p.p'-dichloroformamidine et 25 ml d'anhydride acétique.

Le produit final est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine avec comme éluant la pyridine.

Le rendement est de l'ordre de 15 %. F=225°C; λ_{max} (EtOH)=432 nm.

Analyse : C₃₂H₂₄N₄S₂Cl₂ = 599

Calculé %	:	N = 9,35	S = 10,68	Cl = 11,85
Trouvé %	:	9,35	10,78	11,62

.../...

1.2.a-Préparation des Composés Ph-(Y)-Ph--N-méthyldiphénylamine:(Y = -N(Me)-)

La méthylation de la diphénylamine a été effectuée selon le mode opératoire indiqué dans (93). Nous avons avantageusement modifié ce dernier en opérant la quaternisation par le tosylate de méthyle à 120°C pendant 3 h. Ce produit a été récemment commercialisé.

-N,N'diméthyl,N,N' diphényl p-phénylènediamine :
(Y = -N(Me)-Ph-N(Me)-)

26 g (0,1 mole) de N,N'diphényl p-phénylènediamine sont mélangés à 46 g (0,25 mole) de p.toluène sulfonate de méthyle. L'ensemble est chauffé sous agitation à 100°C pendant 3 heures. On dilue ensuite par l'eau et rend le milieu basique par addition de soude 5N. On laisse sous agitation pendant environ 1 heure. On sépare ensuite la phase non aqueuse et extrait le produit avec du benzène chaud. Après décoloration de la solution benzénique par du noir animal, on la concentre, ce qui provoque la précipitation de l'amine tertiaire. On peut aussi adopter l'heptane comme solvant de ^{re} cristallisation.

Rendement : 60 %

F = 150°C

Analyse: $C_{20}H_{20}N_2 = 288$

Calculé % :	C = 83,33	N = 9,72
Trouvé % :	83,12	9,68

- N,N' éthylène bis-(N-méthylphénylamine):
(Y = -N(Me)-(CH₂)₂-N(Me)-)

21,3 g (0,1 mole) de N,N' éthylène bis-(N-phénylamine) sont mélangés à 28,4 (0,2 mole) d'iodure de méthyle. L'ensemble est placé dans un autoclave à 100°C pendant 2 h. Le produit réactionnel est dissous dans l'alcool et neutralisé à la soude 5N. On dilue ensuite par l'eau et refroidit à 0°C, ce qui permet de séparer par filtration le précipité solide. On extrait ensuite par l'éther de pétrole et récupère par concentration l'amine recherchée.

Rendement : 80 % F = 46°C.

1.2.b. Formulation des Composés Ph-(Y)-Ph:

Mode opératoire général: à environ 25 ml de diméthylformamide refroidis dans la glace, on ajoute goutte à goutte 7,5 ml (8.10^{-2} mole) de POCl₃ (la réaction est exothermique). Quand tout l'oxychlorure de phosphore est ajouté et que la température du milieu s'est stabilisée, on additionne par petites quantités 4.10^{-2} mole d'amine. On porte ensuite progressivement à 85°C et on maintient à cette température pendant une durée variable (voir ci-dessous). On laisse refroidir, dilue par environ 500 ml d'eau et ajoute, en agitant, de la soude 5N jusqu'à obtention d'un pH basique (8 à 9), ce qui

.../...

provoque la précipitation de l'aldéhyde. Le mélange est maintenu dans ces conditions pendant environ 1 heure. Le précipité est ensuite filtré et lavé plusieurs fois à l'eau.

- Méthylamino-4,4' dibenzaldéhyde. Formule A où Y = -N(Me)-

Il est avantageux d'utiliser le complexe D.M.F.- POCl_3 en excès (12 ml de POCl_3). Durée de la réaction: 8 h.
Le dialdéhyde est extrait au benzène et recristallisé dans l'éthanol ou l'heptane. Rendement: 70 %

F = 91°C $\lambda_{\text{max}}(\text{EtOH}) = 375 \text{ nm}$
I.R. : $\nu_{\text{C=O}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{CH}}(\text{aldéhyde}) : 2730 \text{ et } 2810 \text{ cm}^{-1}$

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2 = 239$
Calculé % : C = 75,31 N = 5,86
Trouvé % : 74,55 5,84

- Phénylamino-4,4' dibenzaldéhyde. Formule A où Y = -N(Ph)-

Mêmes conditions que pour Y = -N(Me)-.
Recristallisation dans l'éthanol ou l'heptane.
Rendement: 75 %

F = 140°C $\lambda_{\text{max}}(\text{benzène}) = 380 \text{ nm}, 330 \text{ nm}$
I.R. : $\nu_{\text{C=O}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{CH}}(\text{aldéhyde}) = 2730 \text{ et } 2810 \text{ cm}^{-1}$

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_2 = 301$
Calculé % : C = 79,73 N = 4,65
Trouvé % : 80,05 4,60

- (N,N' diméthyl éthylène-1,2 diamino)-4,4' dibenzaldéhyde. Formule A où Y = -N(Me)-(CH₂)₂-N(Me)-

Le milieu réactionnel prend en masse environ 5 mn après le début du chauffage. Ajouter environ 5 ml de D.M.F. pour permettre l'agitation. On poursuit le chauffage pendant 1 h. Cristallisation dans le benzène et la pyridine.

Rendement : 80%

F = 194°C $\lambda_{\text{max}}(\text{EtOH}) = 343 \text{ nm}$

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2 = 296$

Calculé % : C = 72,97 N = 9,46
Trouvé % : 73,27 9,46

.../...

-(N,N'diméthyl p.phénylènediamino)-4,4' dibenzaldéhyde. Formule A
où Y = -N(Me)-Ph-N(Me)-

Le milieu réactionnel prend également en masse environ 5 mm après le début du chauffage (ajouter 5 ml de D.M.F.). On poursuit le chauffage pendant 1 h. Cristallisation dans le benzène.

Rendement = 90 %

F = 197°C $\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 350 \text{ nm}$
 I.R.: $\nu_{\text{C=O}} = 1660 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{CH(aldéhyde)}} = 2720, 2790 \text{ et } 2860 \text{ cm}^{-1}$

Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2 = 344$

Calculé % : C = 76,74	N = 8,14
Trouvé % : 77,03	8,13

1.3. Synthèse de dialdéhydes hétérocycliques

1.3.a -Aldéhydes F₁ (R = C₂H₅)

A environ 50 ml de D.M.F. refroidis dans la glace, on ajoute goutte à goutte 7,5 ml ($8 \cdot 10^{-2}$ mole) de POCl₃ fraîchement distillé. Environ 15 mn après l'addition de l'oxychlorure de phosphore on ajoute par petites quantités et en agitant $4 \cdot 10^{-2}$ mole de sel B_{2q} (R = C₂H₅, X⁻ = Tos⁻). On porte ensuite progressivement à 70°C et on maintient à cette température pendant 1 heure. On verse ensuite dans environ 1 l d'eau. Le mélange est rendu basique par addition de NaOH 5N, puis laissé au repos pendant 1 heure. Le précipité formé est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau. Le solide est ensuite mis en suspension dans 30 ml d'alcool à 95° qu'on chauffe au voisinage de 40°C et maintient légèrement basique (pH 8) par addition de quelques gouttes de soude 5N. On verse ensuite dans 1 l d'eau et filtre le précipité. Les rendements sont de l'ordre de 40 %.

- Sulfonyl-6,6' bis (Ethyl-3 formyl méthylène-2 benzothiazoline)
Formule F1 où R = C₂H₅, J =  SO₂

Recristallisation (après décoloration au noir animal) dans D.M.F. ou pyridine.

F = 310°C $\lambda_{\max}(\text{benzène}) = 379 \text{ nm}$
 I.R.: $\nu_{\text{C=O}} = 1620 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{CH(aldéhyde)}} = 2790 \text{ cm}^{-1}$

Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3 = 472$

Calculé % :	N = 5,93	S = 20,34
Trouvé % :	5,90	20,50

.../...

-Méthylène-6,6' bis(Ethyl-3,formyl méthylène-2 benzothiazoline)
Formule F₁ où R = C₂H₅, J = -CH₂-

Recristallisation dans chlorobenzène ou pyridine.

F = 243 °C $\lambda_{\text{max}}(\text{benzène}) = 369 \text{ nm}$

Analyse: C₂₃H₂₂N₂O₂S₂ = 492

Calculé % : N = 6,63 S = 15,17

Trouvé % : 6,69 15,12

- Isopropylidène-6,6' bis(Ethyl-3 formyl méthylène-2,benzothiazoline)
Formule F₁ où R = C₂H₅, J = >C(CH₃)₂

Extraction au benzène. Recristallisation dans pyridine.

F = 236 °C $\lambda_{\text{max}}(\text{benzène}) = 370 \text{ nm}$

Analyse: C₂₅H₂₆N₂O₂S₂ = 450

Calculé % : N = 6,22 S = 14,22

Trouvé % : 6,24 14,13.

1.3.b - Aldéhyde F₂(R = H) = Benzothiazolyl-2 malondialdéhyde.

On prépare le complexe D.M.F.-POCl₃ en ajoutant à 40 ml de D.M.F. maintenu à 0°C, 9 ml de POCl₃ (excès). On additionne ensuite 13,5 g (2.10⁻² mole) de méthyl-2 benzothiazole et chauffe la solution à 90°C pendant 2 h. On verse ensuite dans 1 l. d'eau et ajoute de la soude 5N de façon à rendre la solution franchement basique. On abandonne dans ces conditions pendant 30 mn, puis neutralise par l'acide acétique. Le précipité ainsi obtenu est filtré et lavé à l'eau.

Recristallisation dans la pyridine. Rendement > 95%

F (sublimation) = 229°C.

$\lambda_{\text{max}}(\text{EtOH}) = 354 \text{ nm.}$

I.R.: $\nu_{\text{C=O}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ (large)
 $\nu_{\text{CH}}(\text{aldéhyde}) = 2740 \text{ et } 2800 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{NH}} = 3120$ (large)

Substitution du noyau benzénique (ν_{CH} entre 750 et 820 cm^{-1}) analogue à celle du formyl méthylène-2 méthyl-3 benzothiazoline.

R.M.N. (Dans D.M.S.O. deutérié) = protons aldéhydiques à 9,36 p.p.m.
 protons benzéniques entre 7,2 et 8 p.p.m.

.../...

Analyse: $C_{10}H_7NO_2S = 205$

Calculé % :	N = 6,83	S = 15,61
Trouvé % :	6,77	15,59

2 - Polycondensation

Les essais ont été effectués dans un réacteur de 100 ml à deux cols muni d'une arrivée d'azote et d'un réfrigérant. Le brassage du milieu réactionnel est assuré par une agitation magnétique. On ajoute à 20 ml de tétrachloro-1,1,2,2 éthane, 10^{-3} mole de sel B_{2q} ($R = C_2H_5$, $X^{\ominus} = Tos^{\ominus}$) et 10^{-3} mole de dialdéhyde A ou F₁ et chauffe la solution obtenue à 130°C pendant 12h. Le cours de la réaction a été décrit dans le chapitre V.

Le précipité massif obtenu pour Snq ($J = \text{>C(CH}_3)_2$, $Y = -N(Me)-$ ou $-N(Ph)-$) et Cnq ($J = \text{>C(CH}_3)_2$, $J' = \text{>C(CH}_3)_2$) est séparé du solvant, découpé en petits morceaux et lavé à l'acétone, puis à l'alcool absolu. Le produit séché (à 120°C sous vide) correspond à un rendement de l'ordre de 95 %.

Snq ($J = \text{>C(CH}_3)_2$, $Y = -N(Me)-$) : $\lambda_{\max}(MeOH) = 528 \text{ nm}$

Snq ($J = \text{>C(CH}_3)_2$, $Y = -N(Ph)-$) : $\lambda_{\max}(MeOH) = 534 \text{ nm}$

Cnq ($J = \text{>C(CH}_3)_2$, $J' = \text{>C(CH}_3)_2$) : $\lambda_{\max}(CH_3NO_2) = 600 \text{ nm}$

Des films résistants sont obtenus à partir des polymères Snq précédents en les dissolvant dans le D.M.F. (concentration 3% en poids) à 80°C et en évaporant dans une ambiance à 40°C la solution répandue sur une plaque de verre rigoureusement plane.

0 o 0 o 0

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) P.LOCHON, P.MEHEUX et J.NEEL - Bull.Soc.Chim., 1967, 4387.
- (²) P.LOCHON, P.MEHEUX et J.NEEL - Bull.Soc.Chim., 1968, 1093.
- (³) P.MEHEUX - Thèse, NANCY, 1968.
- (⁴) P.MEHEUX, P.LOCHON et J.NEEL - C.R.Acad.Sci. 1972, 275, 669.
- (⁵) P.MEHEUX, P.LOCHON et J.NEEL - C.R.Acad.Sci. 1972, 275, 749.
- (⁶) A.I.KIPRIANOV et F.A.MIKHAILENKO - Khim.Heterotskil.Soedin, 1967, 2, 270.
- (⁷) A.I.KIPRIANOV et T.M.VERBOVSKAYA - Zh.Obshch.Khim, 1967, 11, 2036.
- (⁸) A.BOUANANE - Thèse de Spécialité, NANCY, 1971.
- (⁹) A.BOUANANE, P.LOCHON et J.NEEL - Bull.Soc.Chim., 1974, 641.
- (¹⁰) A.BOUANANE, P.LOCHON et J.NEEL - Bull.Soc.Chim., 1974, 649.
- (¹¹) C.BLAISE - Thèse, NANCY, 1971.
- (¹²) C.BLAISE, A.BOUANANE, P.LOCHON et J.NEEL - Brevet Français P.V. n°70-29212.
C.BLAISE, A.BOUANANE, P.LOCHON et J.NEEL - Rapport D.G.R.S.T.,
Convention 71-7-3122, Février 1973.
- (¹³) M.HEIDER et J.NEEL - J.Chim.Phys., 1973, 553.
- (¹⁴) W.A.LITTLE - Phys.Rev., 1964, 108, 1416.
- (¹⁵) W.A.LITTLE - J.Polymer Sci., 1967, 17, 3.
- (¹⁶) B.H.CAROLL et W.WEST - "Photographic sensitivity"
Butterworth, London, 1951.
- (¹⁷) W.WEST et S.PEARCE - J.Phys.Chem., 1965, 69, 1894.
- (¹⁸) V.CZIKKELY, G.DREIZLER, H.D.FÖRSTERLING, H.KUHN, J.SONDERMANN,
P.TILLMANN et J.WIEGAND -
Z.Naturforsch, 1969, 24 a, 1821.
- (¹⁹) V.CZIKKELY, H.D.FÖRSTERLING et H.KUHN - Chem.Phys.Letters,
1970, 6, 11.

.../...

- (²⁰) V.CZIKKELY, H.D.FÖRSTERLING et H.KUHN - Chem.Phys.Letters, 1970, 6, 207.
- (²¹) F.M.HAMER - "The Cyanine dyes and related compounds" Interscience Publishers, New York, 1964.
- (²²) C.K.INGOLD- "Organic Chemistry", 2^e édition, Cornell University Press, London, 1969.
- (²³) C.LASSAU et J.C.JUNGERS - Bull.Soc.Chim., 1968, 2678.
- (²⁴) a/G.B.BEHERA - J.Org.Chem., 1973, 38, 2164.
b/R.GALLO, M.CHANON, H.LUND et J.METZGER - Tetrahedron Letters, 1972, 3857, et références citées.
- (²⁵) J.METZGER, H.LARIVE, R.DENNILAULER, R.BARALLE et C.GAURAT- Bull.Soc.Chim., 1964, 2868.
- (²⁶) J.METZGER, H.LARIVE, R.DENNILAULER, R.BARALLE et C.GAURAT - Bull.Soc.Chim., 1964, 2888.
- (²⁷) L.P.HAMMETT - J.Amer.Chem.Soc., 1937, 59, 96.
- (²⁸) L.M.LITVINENKO et N.F.LEVCHENKO - Zh.Obshch.Khim. 1960, 30, 1670 (C.A. 1961, 55, 1520 g)
- (²⁹) A.LEIFER, D.BONIS, M.COLLINS, P.DOUGHERTY, A.J.FUSCO, M.KORAL et J.E. LU VALLE - Spectrochim.Acta, 1964, 20, 909.
- (³⁰) R.PASSERINI et A.CERNIANI - J.Chem.Soc., 1954, 2261.
- (³¹) Y.MARONI-BARNAUD, H.WAHL et P.MARONI - Bull.Soc.Chim., 1961, 1741.
- (³²) M.GELUS et J.M.BONNIER - J.Chim.Phys., 1967, 1602.
- (³³) B.ELLIS et P.F.GRIFFITHS - Spectrochim.Acta , 1965, 21, 1881.
- (³⁴) Y.FERRE, E.J.VINCENT, H.LARIVE et J.METZGER - Bull.Soc.Chim., 1973 1003.
- (³⁵) A.GASCO, E.BARNI et G.DI MODICA - Tetrahedron, 1968, 24, 5569.
- (³⁶) R.GUGLIELMETTI - Thèse, Marseille, 1967.
- (³⁷) W.WEST et Coll.- "Chemical Applications of spectroscopy" Part I, Interscience Publishers, New York 1968.
- (³⁸) C.C.PRICE et S.OAE - "Sulfur bonding", The Ronald Press Company New York , 1962.
- (³⁹) E.J.MORICONI, W.F.O'CONNOR, F.T.WALLENBERGER et W.F.FORBES - J.Amer.Chem.Soc., 1959, 81, 5950.
- (⁴⁰) A.BREMBILLA - Communication personnelle. .../...

- (⁴¹) a/ W.F.FORBES, *Canad.J.Chem.*, 1958, 36, 1350.
 b/ J.C.DEARDEN et W.F.FORBES - *ibid.*, 1958, 36, 1362.
 c/ W.F.FORBES et I.R.LECKIE - *ibid.*, 1958, 36, 1371.
- (⁴²) H.VORSANGER - *Bull.Soc.Chim.*, 1967, 551.
- (⁴³) Y.FERRE, E.J.VINCENT, H.LARIVE et J.METZGER - *Bull.Soc.Chim.*, 1972, 3862.
- (⁴⁴) G.MONTAUDO, P.FINOCCHIARO, F.BOTTINO, S.CACCAMESE, P.MARAVIGNA et E.TRIVELLONE -
 Macromolecular preprint, volume II - I.U.P.A.C.
 Boston 1971, p.1169.
- (⁴⁵) L.LUNAZZI, F.TADDEI et P.E.TODESCO - *Boll.Sci.Fac.Chim.industr.*
 Bologna, 1965, 23, 99.
- (⁴⁶) L.DOUB et J.M.VANDENBELT - *J.Amer.Chem.Soc.*, 1947, 69, 2714.
- (⁴⁷) E.L.WEHRY - *J.Amer.Chem.Soc.*, 1967, 89, 41.
- (⁴⁸) G.PFISTER-GUILLOUZO, M.GRIMAUD et J.DESCHAMPS - *Bull.Soc.Chim.*
 1969, 1203, et références indiquées.
- (⁴⁹) E.J.MORICONI, W.F.D*CONNOR, et W.F.FORBES - *J.Amer.Chem.Soc.*, 1960,
82, 5454.
- (⁵⁰) J.J.DE LANGE, J.M.ROBERTSON et I.WOODWARD - *Proc.Roy.Soc.*, 1939,
A 171, 398.
- (⁵¹) H.VESCHAMBRE et A.KERGOMARD - *Bull.Soc.Chim.*, 1966, 336.
- (⁵²) H.VESCHAMBRE, G.DAUPHIN et A.KERGOMARD - *Bull.Soc.Chim.*, 1967, 134.
- (⁵³) J.KRONER et H.BOCK - *Chem.Ber.*, 1968, 1922.
- (⁵⁴) H.SUZUKI - "Electronic Absorption Spectra and Geometry of
 Organic Molecules" Academic Press, New-York, 1967.
- (⁵⁵) M.J.S.DEWAR - *J.Amer.Chem.Soc.*, 1952, 74, 3341.
- (⁵⁶) J.TOUSSAINT - *Bull.Soc.Chim.Belges*, 1945, 54, 319.
- (⁵⁷) J.B.HYNE et J.W.GREIDANUS - *Canad.J.Chem.*, 1969, 47, 803.
- (⁵⁸) L.R.MAXWELL, S.B.HENDRICKS et V.M.MOSLEY - *J.Chem.Phys.*, 1935,
3, 699.
- (⁵⁹) G.DI MODICA, E.BARNI et F.DELLEMONACHE - *Gazz.Chim.Ital.*, 1965,
95, 432.
- (⁶⁰) F.TADDEI, P.E.TODESCO et P.VIVARELLI - *Gazz.Chim.Ital.*, 1965, 95,
 499.

.../...

- (⁶¹) E.J.VINCENT, R.PHAN-TAN-LUU, J.METZGER et J.M.SURZUR -
Bull.Soc.Chim., 1966, 3524.
- (⁶²) F.A. BOVEY - "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy"
Academic Press, New York, 1969.
- (⁶³) E.J.VINCENT, R.PHAN-TAN-LUU et J.METZGER - Bull.Soc.Chim., 1966,
3537.
- (⁶⁴) D.W.MATHIESON - "Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists"
Academic Press, LONDON, 1967.
- (⁶⁵) J.METZGER, H.LARIVE, R.DENNILAULER, R.BARALLE et C.GAURAT -
Bull.Soc.Chim., 1969, 1284.
- (⁶⁶) W.H.MILLS et R.RAPER - J.Chem.Soc., 1925, 2466.
- (⁶⁷) P.MASTAGLI, H.LARIVE et P.ETEVENON - C.R.Acad.Sci., 1961, 252, 3782
et références citées.
- (⁶⁸) L.G.S.BROOKER et Coll. - J.Amer.Chem.Soc., 1945, 67, 1875.
- (⁶⁹) a/ H.KUHN - J.Chem.Phys., 1949, 17, 1198.
b/ N.S.BAYLISS - Quart.Rev., 1952, 6, 319.
c/ M.J.S.DEWAR - Chem.Soc., Special Publ., 1956, 4, 64.
d/ G.LEROY et J.NYS - Bull.Soc.Chim.Belges, 1964, 73, 673 et
références citées
- (⁷⁰) A.VAN DORMAËL - Ind.Chim.Belge, 1971, 36(3), 185,
et 1971, 36(4), 267.
- (⁷¹) Th.FÖRSTER - Z.Elektrochem., 1932, 45, 548.
- (⁷²) J.R.PLATT - J.Chem.Phys., 1956, 25, 80.
- (⁷³) A.GASCO, E.BARNI et G.DI MODICA - Tetrahedron Letters, 1968, 49,
5131.
- (⁷⁴) L.G.S.BROOKER et W.T.SIMPSON - Annu.Rev.Phys.Chem., 1951, 2, 121.
- (⁷⁵) A.I.KIPRIANOV - Ind.Chim.Belg., 1967, 32 (Special Vol.III), 100.
- (⁷⁶) J.K.ELWOOD - J.Org.Chem., 1973, 38, 2425 et 2430.
- (⁷⁷) F.A.MIKHAILENKO, L.I.CHEVTCHOUK et A.A.CHOULEJKO -
Zh.Org.Khim., 1972, 8, 1968.
- (⁷⁸) P.J.WHEATLEY - J.Chem.Soc., 1959, 3245 et
1959, 4096.
- (⁷⁹) A.I.KIPRIANOV, G.G.DYADYUSHA, - Ukr.Khim.Zh., 1969, 35, 608
(C.A.71, 71891 t).

.../...

- (⁸⁰) R.B.Mac KAY et P.J.HILLSON - Trans. Faraday Soc., 1965, 61, 1800.
- (⁸¹) Th. FÖRSTER - Naturwissenschaften, 1946, 33, 166.
Th. FÖRSTER - "Fluoreszenz Organischer Verbindungen"
Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen, 1951, p. 254.
- (⁸²) J. POURADIER - J. Chim. Phys., 1964, 61, 1107.
- (⁸³) L.G.S. BROOKER et R.H. SPRAGUE - J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 3203.
- (⁸⁴) W. WEST et A.L. GEDDES - J. Phys. Chem., 1964, 68, 837.
- (⁸⁵) J. SCHOENLEBER - Thèse, NANCY, 1972.
- (⁸⁶) G.A. OLAH et S.J. KUHN - "Friedel-Crafts and related reactions"
J. Wiley and Sons, New-York, 1964, 3, p. 1211.
M.R. DEMAHEAS - Bull. Soc. Chim., 1962, 1989.
- (⁸⁷) P. LOCHON, Thèse, NANCY, 1963.
- (⁸⁸) Coll. HOUBEN WEYL, "Sauerstoff-Verbindungen II" p. 52-55.
- (⁸⁹) J.D. MEE et D.W. HESELTINE - U.S. Pat. Off. 639.030
(Cl. I: C09 b//C07d) 1969.
- (⁹⁰) J. CIERNIK - Coll. Czech. Chem. Comm., 1972, 37, 2273.
- (⁹¹) Z. ARNOLD - Coll. Czech. Chem. Comm., 1963, 28, 863.
- (⁹²) J. CIERNIK et V. HRUSKOVA - Coll. Czech. Chem. Comm., 1972, 37, 2771
et 1972, 37, 3800.
- (⁹³) Z. FÖLDI - Ber., 1922, 55, 1539.
-

NANCY, le

VU ET APPROUVE

et PERMIS D'IMPRIMER.

Le Président de l'Université
de NANCY I

J.R.HELLUY

Le Président de
l'U.E.R. - P.C.B. ,

F.STEPHAN

